

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

THAIS DE ALMEIDA GOUVEIA

Eletrólitos sólidos poliméricos: estado da arte e perspectivas de aplicação

Rio de janeiro

2021

THAIS DE ALMEIDA GOUVEIA

Eletrólitos sólidos poliméricos: estado da arte e perspectivas de aplicação

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de bacharel em Química
Industrial.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Ana Maria Rocco

Rio de Janeiro

2021

Ficha Catalográfica

AGRADECIMENTOS

Gostaria de, primeiramente, agradecer a Deus e Santa Rita de Cássia.

Aos meus pais por estarem do meu lado durante todo o tempo, me dando suporte e força para continuar, além de muito amor e carinho.

Aos meus avós, que sempre acreditaram em mim e são minha inspiração na vida.

À Prof^a. Ana Maria Rocco por toda a paciência, compreensão, ensinamentos e parceria mesmo nos meus momentos mais difíceis, além dos puxões de orelha.

Ao meu namorado por ter sido companheiro e ter me alegrado e me ajudado nos desafios.

Aos meus amigos, agências de fomento, colegas de estágio, chefes, professores e todos que me ajudaram durante toda a faculdade; emocional e profissionalmente, e que me permitiram concluir essa fase da vida de forma prazerosa e leve.

Para compreender uma ciência
é preciso conhecer sua história
(Augusto Comte)

Resumo

GOUVEIA, Thaís de Almeida. **Eletrólitos sólidos poliméricos: estado da arte e perspectivas de aplicação**. Monografia (Bacharel em Química Industrial) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021

A crescente preocupação com o futuro do planeta e as emissões de gases do efeito estufa, com contribuição majoritária do setor de transporte, levou ao desenvolvimento de veículos elétricos, capazes de reduzir ou até zerar as emissões. Esses veículos utilizam de sistemas de armazenamento ou conversão de energia elétrica: as baterias de íons lítio e células a combustível, que apresentam desafios para sua ampla comercialização. A parte fundamental nesses sistemas é o eletrólito; sendo os eletrólitos sólidos poliméricos os mais promissores para vencer os desafios tecnológicos. Neste trabalho definiu-se o estado da arte dos eletrólitos sólidos poliméricos para baterias de íons lítio, com foco em eletrólitos de poli(óxido de etileno), e células a combustível. Para tanto foi feito um mapeamento de documentos patentários e não patentários das duas tecnologias e uma análise dos sistemas empregados no período entre 2011 e fevereiro de 2021. As plataformas *Web of Science* (WoS) e *Derwent Innovation* (DI) da empresa *Clarivate Analytics* foram escolhidas e as palavras-chave empregadas procuraram já restringir a busca a membranas poliméricas. Observou-se que as potências econômicas mundiais consideram de grande importância o domínio da propriedade intelectual e industrial na área de eletrólitos sólidos poliméricos, dado o expressivo e predominante número de suas publicações. China, Estados Unidos e Coreia do Sul, assim como França, são os países com maior número de publicações na área tecnológica analisada. Os eletrólitos permitem obter baterias e células a combustível eficientes, que são peças-chave para viabilizar a energia distribuída, equipamentos eletrônicos e o controle da poluição ambiental, em especial, nas grandes cidades. Para os dois tipos de eletrólitos sólidos pesquisados estabeleceu-se o estado da arte dos seus desenvolvimentos, elucidando aspectos que merecem ser estudados e são promissores na busca por eletrólitos de alta eficiência e custo menor, necessários para a produção e comercialização em larga escala de tecnologias de veículos elétricos.

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma de funcionamento de um <i>single-source</i> BEV e FCEV.....	23
Figura 2. Fluxograma de funcionamento de <i>dual-sources</i> combinando bateria e supercapacitor, bateria e CaC, CaC e supercapacitor.....	24
Figura 3. Fluxograma de funcionamento de <i>multi-sources</i> combinando CaC, bateria e supercapacitor em duas ordens diferentes.....	25
Figura 4. Esquema de funcionamento de uma BIL.....	28
Figura 5. (a) Imagem de uma célula a combustível; (b) detalhes do empilhamento de MEAs (adaptadas de Fuel Cells Jolt Plastic Innovation); (c) Esquema de funcionamento de uma CaC a hidrogênio (adaptado de (MAHATO <i>et al.</i> , 2020).....	31
Figura 6: Mecanismo de transporte de íons lítio. (Desenho do autor).....	35
Figura 7. (a) Representação da Estrutura molecular do Nafion e (b) Representação da nanoestrutura em canais do Nafion (Adaptado de HAUBOLD, VAD, HILLER, 2001).....	38
Figura 8. Diferentes tipos de documentos disponíveis sobre PEO para ESP em BIL no tempo de estudo (desenvolvimento próprio).....	45
Figura 9. Evolução temporal do número total de artigos (desenvolvimento próprio).....	46
Figura 10. Distribuição do número de artigos produzidos sobre ESP para BIL por país (desenvolvimento próprio).....	47
Figura 11. Principais organizações a publicar sobre ESP em BIL (desenvolvimento próprio).....	49
Figura 12. Distribuição do número de depósitos pelo tempo de estudo (desenvolvimento próprio).....	50
Figura 13. Distribuição de depositantes de patentes sobre ESP para BIL (desenvolvimento próprio).....	51
Figura 14: Relação entre estrutura e propriedades do ESP (Adaptado de Zhang; Daigle; Zaghib, 2020).....	57
Figura 15: Tipos de documentos relativos a membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio).....	66
Figura 16: Número de artigos publicados por ano sobre membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio).....	67

Figura 17: Países que publicaram até 10 artigos sobre membranas condutoras protônicas(desenvolvimento próprio).....	68
Figura 18: Organizações consolidadas que mais publicaram sobre membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio).....	70
Figura 19: Evolução no tempo do desenvolvimento de tecnologia sobre membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio).....	71
Figura 20: Principais depositantes de patentes sobre membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio).....	72

Lista de Abreviaturas

AEM	Anion exchange membrane
AFC	Alkaline fuel cell
BEV	Veículos elétricos a bateria
BIL	Bateria de íon lítio
CaC	Célula a combustível
CAS	University of Chinese Academy of Sciences
CFV	Célula fotovoltaica
CSIR	Council of Scientific Industrial Research
DAFT	Direct alcohol fuel cell
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DI	Derwent Innovation
DOE	Departamento governamental de energia
EC	Ethylene carbonate
EGDE	Diglicidil éter de etilenoglicol
ESC	Eletrólito sólido compósito
ESI	Eletrólito sólido inorgânico
ESP	Eletrólito sólido polimérico
FCEV	Veículos elétricos a células a combustível
FEVs	Full electric vehicles
HBPAE	Hyper-branched poly (amine-ester)
HEVs	Hybrid electric vehicle
HPA	Heteropoliácido
IEC	ion exchange capacity
IPHE	International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy
LiBETII	Lítio bis(trifluorometanosulfonimida)

LiFSI	Lítio bis(fluorosulfonil)imida
LIPFSDI	Poly(perfluoroalkylsulfonyl)diimide
LiTf	litio trifluorometanosulfonado
LiTFSI	Lítio bis(trifluorosulfonil)imida
LSA	Lithium sulfonamide groups containing oligoether
MCFC	Molten carbonate fuel cell
MEA	Membrane electrode assemblies
MFC	Microfluidic fuel cell
NOE	Nitrile groups terminated oligoether
PAN	Poliacrilonitrila
PBI	Polibenzimidazol
PEG	Polietilenoglicol
PEGMA	Polietilenoglicol metacrilato
PEGMED	Polietilenoglicol dimetileter
PEM	Polymer electrolyte membranes
PEMFC	Polymer electrolyte membrane fuel cell
PEO	Poli oxido de etileno
PFSA	Ácido persulfônico
PHEVs	Plug-in electric vehicles
PMHS	Poli(metil-hidrogênio)siloxano
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PPC	Polipropileno carbonatado
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
PVDF-HFP	Poli (fluoreto de vinilideno-cohexafluorpropileno)
SC	Supercapacitores
SIPN	semi-interpenetrating polymer networks
SN	Plasticizer succinonitrile

SOFC	Solid oxide fuel cell
SPEEK	Sulfonates polyether ether ketone
Tg	Temperatura de transição vítrea
URFC	Unitized regenerative fuel cell
WoS	Web of Science

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO	17
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 DEFINIÇÃO DE ELETRÓLITO SÓLIDO POLIMÉRICO	18
3.1.1 <i>Eletrólitos Sólidos</i>	18
3.2 ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS LIMPAS	18
3.3 VEÍCULOS ELÉTRICOS	20
3.3.1 <i>Tipos de veículos elétricos</i>	21
3.3.2 <i>Limitações</i>	25
3.4 BATERIAS DE ÍONS LÍTIO	27
3.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	29
3.6 ELETRÓLITO COMO FATOR DETERMINANTE DO FUNCIONAMENTO DESSES DISPOSITIVOS	32
3.7 ÚLTIMA GERAÇÃO DE ELETRÓLITO PARA BIL: ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS ...	33
3.7.1 <i>ESP para BIL</i>	33
3.7.1.1 Mecanismo de transporte e desafios em eletrólitos sólidos poliméricos .	34
3.7.2 <i>Eletrólitos Sólidos Poliméricos em CaC</i>	36
3.7.2.1 Mecanismo de transporte e desafios em membranas poliméricas condutoras protônicas	38
4 METODOLOGIA	41
4.1 MAPEAMENTO DE DOCUMENTOS NÃO PATENTÁRIOS – ESP PARA BILs	42
4.2 MAPEAMENTO DE DOCUMENTOS PATENTÁRIOS – ESP PARA BILs	42
4.3 MAPEAMENTO DE DOCUMENTOS NÃO PATENTÁRIOS – MEMBRANAS PARA CAC	42
4.4 MAPEAMENTO DE DOCUMENTOS PATENTÁRIOS – MEMBRANAS PARA CAC	43
4.5 TRATAMENTO DOS DADOS	43
4.6 RESUMO DA PESQUISA	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 ELETRÓLITOS SÓLIDOS PARA BATERIAS DE ÍONS LÍTIO	45

5.1.1 <i>Análise dos resultados relativos à documentos não patentários</i>	45
5.1.1.1 Países que mais publicam na área e motivações	46
5.1.1.2 Instituições que mais publicam na área	48
5.1.2 <i>Análise dos resultados relativos à documentos patentários</i>	50
5.1.3 <i>Definição do estado da arte</i>	52
5.1.4 <i>Conclusão de eletrólitos sólidos de PEO</i>	65
5.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	66
5.2.1 <i>Análise dos resultados relativos à documentos não patentários</i>	66
5.2.1.1 Países que mais publicam na área e motivações	67
5.2.1.2 Instituições que mais publicam na área	69
5.2.2 <i>Análise dos resultados relativos à documentos patentários</i>	71
5.2.3 <i>Definição do estado da arte</i>	73
5.2.4 <i>Conclusão de membranas</i>	82
6 CONCLUSÃO	83
7 REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

Segundo Atkins (1995), a físico-química define o termo eletrólito de duas formas ligeiramente diferentes:

- (i) Primeiramente, um eletrólito é uma substância que se dissolve para originar uma solução ionicamente condutora. Nessa definição ainda podem ser classificados como fortes ou fracos.
- (ii) O segundo uso do termo atribui o nome eletrólito a qualquer meio condutor iônico, como uma solução iônica ou um sal fundido.

Em termos práticos, um eletrólito corresponderia ao meio por onde os íons são transportados entre eletrodos durante a operação, por exemplo, de uma bateria. Para aplicação em baterias, um dispositivo eletroquímico, eles devem apresentar alta condutividade iônica, no mínimo de 0,1 mS/cm (VAN DER VEN *et al.*, 2020), além disso, baterias e células a combustível devem apresentar baixa ou nenhuma condutividade eletrônica, de preferência.

Eletrólitos são empregados em diversos dispositivos eletroquímicos. Tradicionalmente usados em baterias para armazenamento de energia, das baterias alcalinas às de íon lítio nos equipamentos eletrônicos, celulares, notebooks e carros elétricos (CHEN *et al.*, 2020). São usados ainda em tecnologias mais modernas de conversão de energia, como supercapacitores (SURIYAKUMAR *et al.*, 2021) e células a combustível (MA *et al.*, 2021), porém, nesta última, seriam eletrólitos poliméricos de condução protônica. A aplicação desses dispositivos no cotidiano da população mundial é crescente, principalmente em veículos elétricos devido a sua capacidade de reduzir o consumo de combustíveis fósseis e seguirem a tendência mundial de redução de emissões de gases do efeito estufa.

Considerando-se diferentes tecnologias, o eletrólito pode ser líquido ou sólido. Quando sólido, pode ser polimérico, como o usado em células a combustível de membranas poliméricas (LOCHNER *et al.*, 2020) e tecnologias mais recentes de baterias de íon lítio; ou de óxido, como os usados em células a combustível de óxido, que funcionam a altas temperaturas (MA *et al.*, 2021). Nos eletrólitos sólidos o contato direto com catodo e anodo e a natureza dessas interfaces leva a existências de reações e formação de produtos; sendo a condutividade iônica um indicativo da eficiência de baterias, por exemplo (VAN DER VEN *et al.*, 2020).

Os eletrólitos são componentes-chave desses dispositivos de alto desempenho (COSTA; LIZUNDIA; LANCEROS-MÉNDEZ, 2020; LOCHNER *et al.*, 2020) e o estado físico dos mesmos é muito relevante. Quando sólido, a nanoestrutura e defeitos presentes podem melhorar ou piorar suas características de condutividade iônica, o que os torna estruturalmente sistemas químicos mais elaborados.

Sempre que adequado, em aplicações genéricas, são utilizados eletrólitos aquosos devido a facilidade de preparo e manuseio, baixo custo e acessibilidade das matérias primas. Além disso, apresentam excelente condutividade e o processo de ajuste de suas propriedades é simples, através da alteração da composição ou concentração (CHEN *et al.*, 2020; BAGOSTKY, 2006).

Em algumas aplicações, entretanto, não é possível o uso de eletrólitos líquidos, como quando o dispositivo atua em temperaturas elevadas, ou quando os eletrodos correspondem a metais alcalinos. As baterias de íon lítio apresentam um risco de superaquecer e, com escape do eletrólito líquido, podem explodir, inflamar e causar morte ou danos físicos, como já foi verificado em vários acidentes com celulares e notebooks. Em função dessas desvantagens no uso de eletrólitos líquidos e da necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias em eletrônicos, outras tecnologias foram desenvolvidas, dentre elas os eletrólitos sólidos poliméricos (CHEN *et al.*, 2020) já citados, que são o foco deste trabalho. Estes se posicionam como soluções para os problemas de vazamento; evaporação; alteração de concentração, devido a condução bipolar; e segurança observados nos eletrólitos aquosos. Isso porque, além das suas características físicas, a condução de íons é monopolar e não gera variações de concentração no eletrodo (BAGOSTKY, 2006).

Os últimos avanços em baterias de íon lítio, como os divulgados no Portal Energia, energia renováveis (2020) a respeito da Tesla de Elon Musk, embora erroneamente caracterizem as baterias de íon lítio da empresa como de “estado sólido”, ainda empregam eletrólitos líquidos. Os eletrodos são do tipo NMC, com um catodo feito de composto de níquel, manganês e cobalto. O eletrólito, que aumentou a autonomia das baterias é líquido e contém aditivos como descrito na patente WO 219/241869 A1 da Tesla Motors Canada ULC (2019), portanto, ainda não eliminando problemas de vazamento e nem substituindo metais por sistemas nanoestruturados de melhor desempenho e materiais alternativos. A extração de metais é danosa para

a natureza da Terra, que é um sistema fechado, e deve ser evitada ao máximo, mesmo considerando-se o potencial de reciclagem de alguns deles.

Se por um lado, ainda se busca e há grande interesse em eletrólitos poliméricos para as baterias de íon lítio e estas ainda utilizam eletrólitos líquidos, a tecnologia comercial de células a combustível do tipo membrana polimérica (PEMFC), já usa um eletrólito sólido polimérico (ESP). Na área de CaC esse ESP é mais conhecido por “membrana polimérica condutora” protônica e deve ser buscado nas bases de dados por esse vocabulário.

O Nafion da DuPont é a membrana polimérica amplamente usada em PEMFC. Sua condutividade protônica alcança cerca de $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ em uma condição hidratada em temperaturas de cerca de 80 °C. O Nafion possui uma arquitetura molecular de copolímero. A macromolécula pode ser caracterizada por uma cadeia principal de poli-tetrafluoroetileno hidrofóbica e por cadeias laterais de éter perfluorovinílico regularmente espaçadas. Cada ramificação é terminada por um grupo iônico sulfonado fortemente hidrofílico. A condução ocorre em função da nanoestrutura em canais formada pela interação dos grupos sulfônicos do polímero e preenchidos com a água de hidratação.

Uma grande desvantagem tecnológica do Nafion é a perda de condutividade a temperaturas próximas a 100 °C, por perda da água. Nesses termos há grande interesse comercial em obter membranas alternativas que permitam a utilização da célula a combustível (CaC) a temperaturas de 100-110 °C, nas quais o envenenamento do catalisador de Pt por CO, é minimizado significativamente.

Com o exposto, observa-se que o avanço no desenvolvimento das tecnologias de armazenamento e conversão de energia, de modo a aumentar a participação da energia distribuída e verde na matriz energética mundial, dependem fortemente do desenvolvimento das tecnologias paralelas de eletrólitos sólidos poliméricos. Sejam eles de condução de íon lítio, para as baterias de íon lítio de dispositivos, veículos ou para armazenamento de outros tipos de energia solar, hidrelétrica ou outras, seja de condução protônica para células a combustível.

Diante do grande interesse econômico, estratégico e tecnológico nesses materiais, e de sua forte contribuição para uma matriz energética distribuída e ambientalmente sustentável, em especial relacionada à área de trabalho dos químicos de materiais, ambientais e engenheiro químicos; decidiu-se, neste trabalho

de conclusão de curso, escrever esta monografia no tema, acompanhada de um mapeamento inicial de documentos patentários e não patentários.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi abordar o tema de membranas poliméricas condutoras iônicas usadas como eletrólitos sólidos, elucidando além dos sistemas poliméricos mais estudados, aspectos das tecnologias de bateria de íon lítio e células a combustível de membranas poliméricas, que os empregam.

2.1 Objetivos específicos

Estabelecendo o intervalo de tempo compreendendo os anos de 2011 até data de coleta dos dados em 2021, os objetivos específicos foram:

- (a) Para mostrar o estado da arte: (i) abordar os principais sistemas poliméricos empregados como eletrólito sólido de condução de íon lítio; (ii) abordar os principais sistemas poliméricos empregados como eletrólito sólido de condução protônica, publicados na literatura científica.
- (b) Para inferir uma visão de mercado, realizar um mapeamento inicial de documentos patentários e não patentários das duas tecnologias de eletrólitos, no mesmo intervalo de tempo, de modo a observar a proporcionalidade entre eles. Em termos de ESP o foco foram ESP baseados ou correlacionados a PEO.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Definição de eletrólito sólido polimérico

Considerando-se o interesse deste trabalho as definições mais apropriadas de eletrólito sólido polimérico são:

- (i) Para *baterias de íon lítio e supercapacitores*: um material polimérico com um sal dissolvido, originando uma solução sólida ionicamente condutora, que apresenta condutividade iônica, em especial, na faixa de temperatura em que o polímero é viscoelástico.
- (ii) Para *células a combustível*: Membrana polimérica nanoestruturada que, a partir da condução protônica, seja pela presença de água, seja pela dopagem com ácidos para fornecer prótons, viabiliza o transporte protônico entre eletrodos.

3.1.1 Eletrólitos Sólidos

Dentre os eletrólitos sólidos existem 3 categorias principais que são:

- (i) os eletrólitos sólidos poliméricos (ESP);
- (ii) eletrólitos sólidos inorgânicos (ESI) e;
- (iii) eletrólitos sólidos compósitos (ESC).

Chen *et al.* (2020) descrevem os ESP como sendo formados por uma matriz polimérica, os ESI de materiais inorgânicos como cerâmicas e vidros e os ESC corresponde a uma mistura de polímeros e materiais inorgânicos.

3.2 Alternativas energéticas limpas

A saúde do planeta e dos seres em que nele vivem está sendo direta e diariamente afetada pelo aquecimento global. Segundo a International Energy Agency (2017) a emissão de CO₂ em 2015 foi de 32,3 Gt e o setor de transporte foi um dos maiores contribuidores, responsável por 24 % do total das emissões, sendo desses 75% oriundos do sistema rodoviário (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017 apud ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019, p. 825). Na China, a emissão de

veículos contribuiu em 52,1 % para a poluição por partículas finas do ar de Shenzhen e 45 % de Beijing, afirmou o China Vehicle Environmental Management Annual Report (MINISTRY OF ECOLOGY AND ENVIRONMENT OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA, 2018 apud ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019, p. 825). No Brasil, de acordo com o Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa (2020), o setor de transporte contribuiu com 47% do CO₂ emitido em 2019, com um total de 196,5 Mt CO₂. É válido ressaltar que, pelo CONAMA 491/2018, o dióxido de carbono não é considerado um poluente atmosférico, apesar de contribuir para o efeito estufa. A utilização de fontes de energia limpa também contribuem para a redução de emissão de poluentes atmosféricos como óxidos de nitrogênio e enxofre, que também contribuem para o efeito estufa.

Além disso, a International Energy Agency indica que se a demanda de petróleo se mantiver ou crescer em relação à de 2017, o volume estimado de petróleo presente no planeta seria capaz de sustentar apenas 60 anos de consumo (ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019), e com o setor de transporte atuando como o maior consumidor com 56 % do total consumido no mundo (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016 apud ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019, p. 825).

A crise ambiental e energética é agravada pelo uso de grande número de veículos com motor a combustão interna, com o consumo de combustíveis fósseis e consequente emissão de gases do efeito estufa. Dessa forma é consenso mundial, entre os estudiosos da área, ser indispensável o investimento em alternativas energéticas limpas, como o desenvolvimento de tecnologias de dispositivos de armazenamento e conversão de energia para veículos elétricos.

Existem diversas tecnologias de armazenamento de energia elétrica e conversão de energia, entretanto, nem todas são aplicáveis a veículos elétricos. Aquelas mais observadas nesse caso são baterias e supercapacitores (SC), como sistemas de armazenamento, e células a combustível (CaC), como sistemas geradores de energia (CHEN *et al.*, 2009). Entre eles, as baterias são os dispositivos de armazenamento de energia mais amplamente conhecidos devido a sua capacidade de converter energia química em energia elétrica.

Três tipos de baterias são aplicáveis a veículos, as baterias chumbo-ácido, baterias de níquel e baterias de íons lítio (BIL) (ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019), embora as baterias chumbo-ácido não sejam empregadas para tração do veículo.

Supercapacitores, também conhecidos como ultra capacitores ou capacitores eletroquímicos, são similares aos capacitores convencionais, mas armazenam energia através de um sistema eletroquímico. Com isso, apresentam uma capacitância maior do que o modelo convencional, armazenando até 20 vezes mais energia, em função dos materiais alternativos empregados em sua construção. Os SCs apresentam alta densidade de potência (1000 – 2000 kW/kg) e eficiência energética (84 – 97 %) e seu diferencial está no seu ciclo de vida muito elevado em comparação a outros dispositivos de armazenamento de energia. Entretanto, a duração de armazenamento curta e a alta taxa de descarga os impedem de serem utilizados como única fonte de energia de um veículo elétrico (ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019).

Já, células a combustível realizam a conversão de energia química em eletricidade através de reações químicas entre o agente redutor (o “combustível”) como o H₂, metanol ou etanol e o oxigênio (agente oxidante) presente no ar. É um sistema silencioso, confiável, não poluente e eficiente, entretanto, seu desafio atual é o elevado custo (MEKHILEF; SAIDUR; SAFARI, 2012; ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019) e o desenvolvimento de tecnologias paralelas de membranas alternativas ao Nafion, assim como de materiais leves e altamente adsorventes que possam diminuir o volume ocupado pelo gás hidrogênio.

3.3 Veículos elétricos

A sociedade já observa os veículos elétricos como ponto chave para o combate às mudanças climáticas, uma vez que estratégias de descarbonização normalmente incluem a transição entre veículos a combustão interna para veículos elétricos como um plano de longo prazo.

Essa percepção é comprovada quando países como Holanda e Noruega anunciam que irão banir a venda de veículos a combustão interna em 2025, e outros seguem a mesma tendência, como a Alemanha e a Índia com planos para 2030 e a Inglaterra e França para 2040 (ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019). Mais recentemente, Biden ao assumir o governo dos Estados Unidos anunciou o plano de substituir toda a frota de veículos governamentais, que em 2019 equivalia a 650 mil veículos, por veículos elétricos seguindo a mesma motivação de emissão zero de gases do efeito estufa (WAYLAND, 2021).

Essa transição também já chegou nas montadoras tradicionais, como BMW, Ford e Volkswagen que apresentam planos ambiciosos de oferecer veículos elétricos até meados da década (BARKENBUS, 2020). Entretanto, em 2019, o total de veículos elétricos vendidos foi de 2,2 milhões, o que corresponde a 2,5 % do mercado de veículos, indicando que as vendas ainda são pequenas em relação ao total (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019 apud BARKENBUS, 2020, p. 2).

Jorgensen (2008) afirma que a eficiência dos veículos elétricos é maior que a dos veículos convencionais quando calculado considerando a eficiência da bateria, do motor, eficiência de recarga, e energia regenerada via frenagem. Os veículos a combustão apresentam 15-18 % de eficiência, já veículos elétricos a bateria atingem em média 60-70 % de eficiência. Já à célula a combustível a eficiência de conversão é de 35-55 % (JORGENSEN, 2008; ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019).

3.3.1 Tipos de veículos elétricos

Atualmente, existem 3 modelos de veículos elétricos que são produzidos no mercado, sendo eles: os *full electric vehicles* (FEVs), que não apresentam um sistema de combustão interna; e os veículos elétricos com motor a combustão interna, que são os *hybrid electric vehicles* (HEVs) e os *plug-in electric vehicles* (PHEVs) (AL-ALAWI; BRADLEY, 2013; POULLIKKAS, 2015).

Os veículos híbridos combinam dois tipos distintos de fonte de energia, um motor à combustão interna tradicional e um motor elétrico a bateria. A combinação entre um sistema de baixa e alta eficiência permite melhor economia de combustível e desempenho do que comparado a um veículo a combustão tradicional. Normalmente, carregam sua bateria durante a direção por um sistema interno conectado ao motor a combustão e por recaptura da energia de frenagem (POULLIKKAS, 2015).

Veículos híbridos plug-in também apresentam um motor a combustão interna e um sistema de baterias como fonte de energia para direção, com a possibilidade adicional de recarga da bateria através da rede elétrica (POULLIKKAS, 2015).

A maioria dos veículos puramente elétricos apresentam apenas uma fonte de energia, conhecidos como *single-source pure electric vehicles*, esses são classificados pela sua fonte de energia, que pode ser a bateria ou a célula a combustível.

Veículos elétricos à bateria (BEV) apresentam um motor elétrico energizado pela bateria, que é carregada na rede elétrica (TEIXEIRA *et al.*, 2015). São vantajosos devido a sua alta eficiência, emissão zero, menor barulho e a possibilidade de recuperação de energia por frenagem. Entretanto, a frequente carga e descarga pode causar superaquecimento e reduzir seu tempo de vida (KUMAR; GUPTA; JAIN, 2013; ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019). Dentre as opções de baterias, as de íons lítio se mostram como uma das opções mais adequadas devido a sua alta densidade energética, leveza, taxa de descarga lenta e por não ser poluidora (ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019).

O modelo de veículo elétrico a células a combustível (FCEV) como conversor de energia é composto por um módulo de CaC, um tanque de hidrogênio e um motor elétrico (ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019). As células geram energia elétrica através da reação eletroquímica entre oxigênio e hidrogênio, gerando apenas água como subproduto, em um sistema similar ao de um veículo a combustão, sendo o combustível o gás hidrogênio (KUMAR; GUPTA; JAIN, 2013; ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019). São eficientes, permitem reciclagem, operação silenciosa e um sistema sustentável de geração de energia, mas não é possível fazer a recuperação de energia como no caso das baterias (EBERLE; HELMOT, 2010; KUMAR; GUPTA; JAIN, 2013; ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019).

A imagem da Figura 1 exemplifica o funcionamento dos tipos de *single-source pure electric vehicles*.

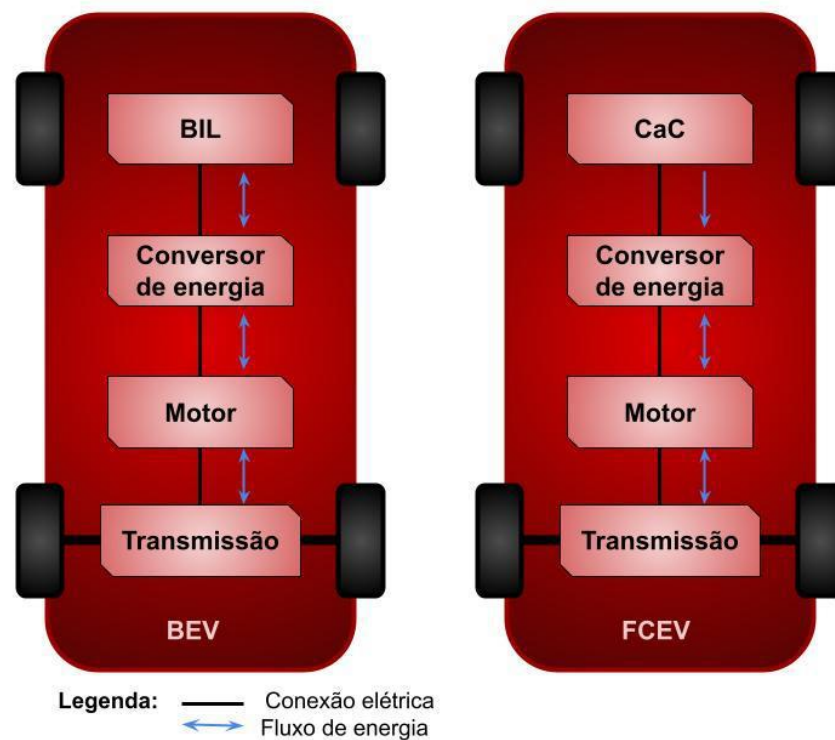


Figura 1. Fluxograma de funcionamento de um *single-source* BEV e FCEV (adaptado de ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019)

Na tentativa de ultrapassar os desafios dos veículos elétricos com fonte única de energia e desenvolver um sistema mais eficiente, foram desenvolvidos os *dual-source pure electric vehicles*, que combinam duas fontes de energia no sistema de propulsão do veículo. As possíveis combinações são diversas, como bateria e célula a combustível; célula a combustível e supercapacitor; bateria e supercapacitor; entre outras. De forma geral, uma atuará como fonte principal de energia e a outra como fonte auxiliar. Os sistemas podem ser observados na Figura 2.

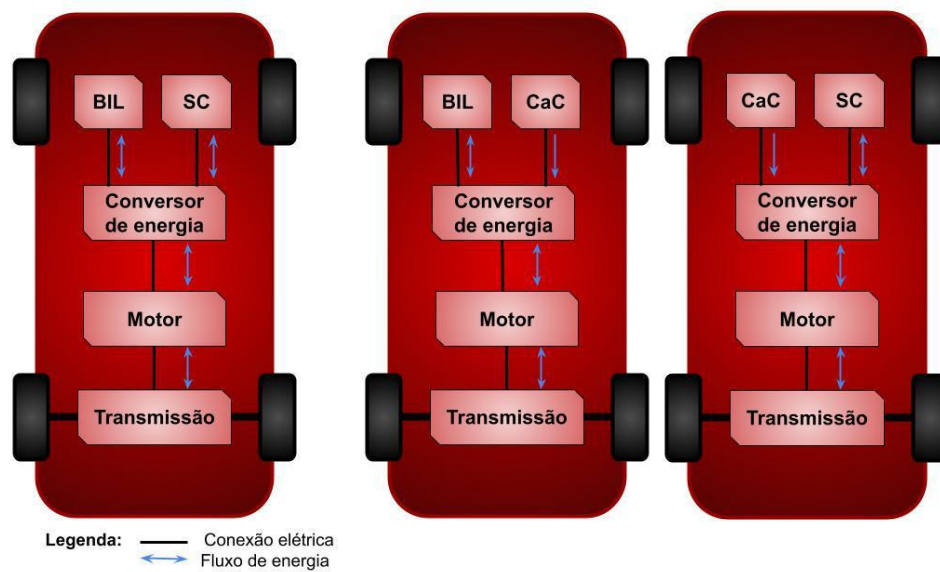


Figura 2. Fluxograma de funcionamento de *dual-sources* combinando bateria e supercapacitor, bateria e CaC, CaC e supercapacitor (adaptado de ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019).

Os *multi-source pure electric vehicles* utilizam da integração de três fontes de armazenamento e/ou conversão de energia para atingir o maior potencial e desempenho do veículo. Aumentando, assim, a capacidade de armazenamento de energia, durabilidade dos componentes e otimizando o design permitindo redução de custos. O mais comum observado na literatura é composto por uma célula a combustível, responsável pela energia de tração, um supercapacitor para armazenamento de energia regenerada no processo de frenagem e desaceleração e baterias como fonte auxiliar. Essa otimização permite melhor eficiência do sistema podendo esse ser uma solução de custo e eficiência para a aplicação de veículos puramente elétricos (ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019). A Figura 3 adaptada de Zhenhe; Amir; Jinchun (2019) exemplifica o funcionamento do veículo.

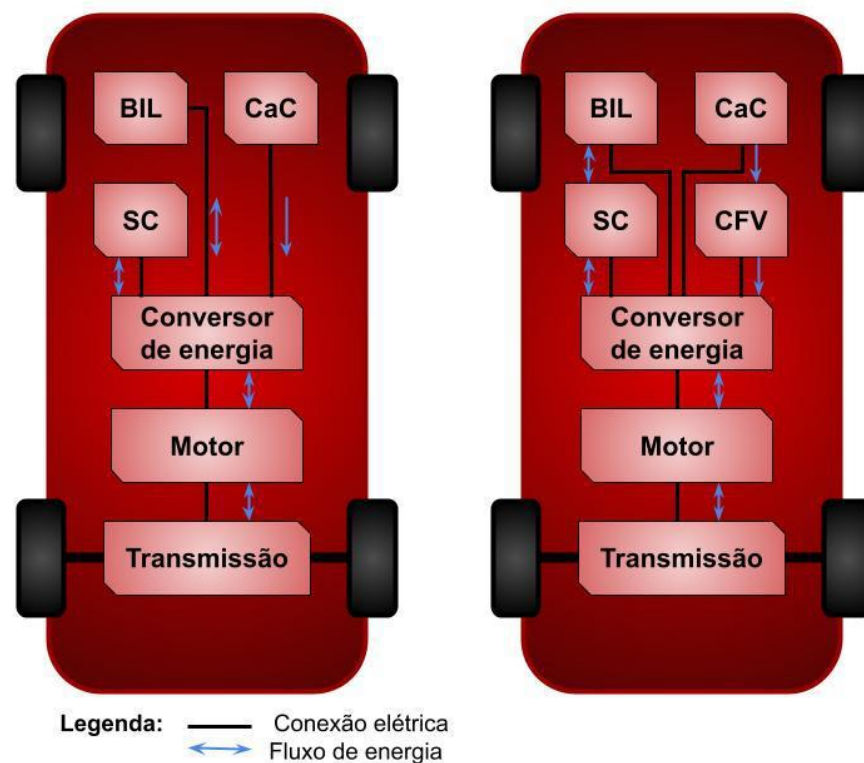


Figura 3. Fluxograma de funcionamento de *multi-sources* combinando CaC, bateria e supercapacitor em duas ordens diferentes (adaptado de ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019).

3.3.2 Limitações

Alguns especialistas argumentam que a produção de eletricidade para uso em carros elétricos ou geração de hidrogênio para células a combustível geram emissão de gases do efeito estufa na mesma proporção que os veículos a combustão interna. Isso porque, apesar de não emitirem diretamente, a aquisição de material, produção e até a destinação final das fontes de energia também consomem energia e apresentam emissões associadas (ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019).

Entretanto, isso se baseando na hipótese de que se utiliza combustível fóssil como fonte de energia. Através de uma análise Well to Wheel realizada por Yazdanie et al. (2016) as emissões de gases do efeito estufa estão fortemente relacionadas com a fonte primária de energia. Se a energia for oriunda de uma fonte limpa ou renovável a emissão é inferior se comparados veículos elétricos e veículos a combustão (YAZDANIE, 2016; ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019), com uma redução de até 99,2 % no caso de veículos a células a combustível que sejam

abastecidos com hidrogênio produzido via energia solar (ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019).

Ramachandran; Stimming (2015) analisou o consumo de combustível e a emissão de veículos elétricos com bateria de íons lítio e células a combustível e os comparou a veículos a combustão interna, como pode ser observado na tabela adaptada 1, abaixo.

Tabela 1. Relação entre emissão dos diferentes tipos de veículos e sua fonte de energia (adaptado de RAMACHANDRAN; STIMMING, 2015)

Tipo de veículo	Fonte de energia	Emissões (g CO₂ equivalente/km)
Bateria de íons lítio	Gás natural	58,83
Célula a combustível de hidrogênio	Gás natural	74,21
Bateria de íons lítio	Solar ou eólica	0,00
Célula a combustível de hidrogênio	Solar ou eólica	2,99
Veículo a combustão	Gasolina	144,00
Veículo a combustão	Diesel	133,00

É possível observar que ao utilizar fontes renováveis veículos elétricos a baterias e a CaCs, as emissões foram significativamente reduzidas. O uso de uma fonte não renovável como o gás natural no processo produtivo do veículo elétrico leva a valores significativos de emissões, apesar de uma redução considerável em relação aos veículos a combustão (RAMACHANDRAN; STIMMING, 2015; ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019).

A transição para veículos elétricos também é valorizada quando países como EUA, China e países da União Europeia anunciam planos de aumentar a porcentagem de energia renovável produzida no país (WOO; CHOI; AHN, 2017; HWANG *et al.*, 2013; ZHENHE; AMIR; JINCHUN, 2019). O Brasil possui a vantagem de já possuir uma matriz energética majoritariamente limpa, com produção de energia hidrelétrica, solar e eólica (TEIXEIRA *et al.*, 2015).

Apesar do problema de a fonte de energia ser solucionável, ele não é o único enfrentado na utilização de veículos elétricos a BIL e CaC, pois esses enfrentam limitações intrínsecas ao sistema, que precisam ser aperfeiçoadas.

Veículos elétricos a bateria enfrenta dificuldades devido à baixa densidade energética, consequentemente limita a distância percorrida; apresenta tempo de

carga longo; alto custo de produção; é relativamente mais pesado; e, como já mencionado, pode gerar impacto ambiental dependendo da fonte de eletricidade utilizada para carregar o veículo (YU *et al.*, 2020). No Brasil esse é um problema menor, já que é possível usar energia das hidroelétricas no horário de baixa demanda de energia, à noite. Portanto, energia barata e limpa.

A temperatura também é um fator determinante na utilização de BIL, isso porque elas não conseguem atuar de forma eficiente sobre altas temperaturas ou situações adversas de operação, devido ao descontrole das reações químicas ocorrendo internamente nessas situações, levando a consequente degradação da bateria (KUMAR *et al.*, 2020).

As células a combustível também sofrem com a temperatura. Quando abaixo de zero a formação de gelo dentro do eletrólito pode bloquear os canais de transmissão de prótons, reduzir a condutividade do eletrólito e com isso prejudicar seu desempenho (MA *et al.*, 2021). Além disso, nas CaC com eletrólito de membrana polimérica (PEMFC), o mais comum, a contaminação por CO, oriundo das impurezas do hidrogênio e da redução eletroquímica de CO₂ na platina, leva a envenenamento da célula e perda de atividade (VALDÉS-LÓPEZ *et al.*, 2020; MA *et al.*, 2021).

3.4 Baterias de íons lítio

A tecnologia de baterias de íons lítio foi introduzida pela Sony no início dos anos 90 e se mostrava uma tecnologia melhor que as baterias de níquel, Ni-cádmio e chumbo-ácido em termos de entrega de energia e potência (DUNN; KAMATH; TARASCON, 2011). O desenvolvimento dessa tecnologia foi tão revolucionário que os cientistas John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino foram reconhecidos com o prêmio Nobel da química em 2019 pelas pesquisas e avanços realizados na área (THE NOBEL PRIZE, 2019).

As baterias de íons lítio (BIL) podem ser produzidas com eletrólitos líquidos ou sólidos. As que utilizam de um anodo de lítio metálico e um eletrólito líquido orgânico apresenta problemas de segurança, devido a formação de dendritos de lítio durante a eletrólise e que geram um curto-circuito no sistema. Além disso, a mistura do lítio metálico, altamente reativo, com o eletrólito pode ser inflamável ou até explosivo (YU; MANTHIRAM, 2020).

No caso das BIL com eletrodos separados por uma membrana polimérica com sais de lítio, tem-se o eletrólito como ponto crucial para a migração dos íons Li^+ entre os eletrodos e desempenho da bateria, pois alterará a sua capacidade de carga e descarga, temperatura de trabalho, ciclos de recarga e segurança (MONG *et al.*, 2020). O funcionamento de uma BIL está exemplificado na figura 4 adaptada.

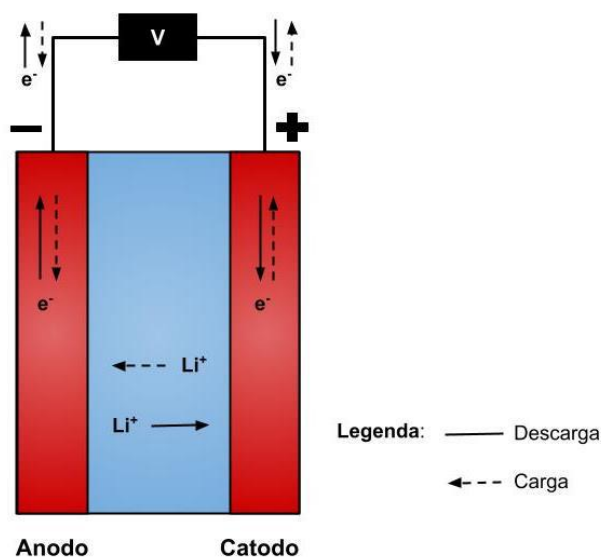


Figura 4. Esquema de funcionamento de uma BIL (adaptado de TAN *et al.*, 2017)

A vantagem do lítio para a eletroquímica do processo é o seu baixo peso molecular, raio iônico pequeno (benéfico para difusão), e baixo potencial de redução. Avanços foram realizados em BIL através de modificações na composição, estrutura e morfologia em busca de melhores eletrodos e eletrólitos (ARICÒ *et al.*, 2005; DUNN; KAMATH; TARASCON, 2011). Polímeros como poliéter, polinitrila, policarbonato, poliacrilato e derivados têm sido utilizados como matrizes poliméricas que podem dissolver os sais de lítio, através da coordenação entre os íons lítio e os grupos polares ou forças eletrostáticas da cadeia polimérica (XUE, DAN, XIE, 2015; ZHANG *et al.*, 2017; BASKORO; WONG; YEN, 2019; MONG *et al.*, 2020). Recomenda-se polímeros com temperatura de transição vítrea abaixo de zero, pontos de fusão altos e faixa de temperatura de comportamento visco elástico grande, de modo a evitar alterações estruturais na membrana polimérica a baixas temperaturas no inverno e a temperaturas de operação eventualmente mais altas.

A condutividade ainda é um problema, pois costuma ser abaixo do requerido ($10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$) e menor que os valores observados nos eletrólitos convencionais. De

acordo com a revisão realizada por (MONG *et al.*, 2020), alternativas para EPS com propriedades físico-químico e eletroquímicas melhores são: sistema polímero-sal contendo plastificantes ou solventes orgânicos; eletrólito polimérico condutor de um íon apenas, o que exige modificação da matriz polimérica ou uso de novos tipos de sais de lítio; e utilização de separadores poliméricos compósitos de orgânico-inorgânico. Em especial, EPSs com adição de plastificante ou solvente tem apresentado valores de condutividade entre 10^{-4} e 10^{-3} S/cm⁻¹ (MONG *et al.*, 2020). Alguns poucos sistemas de blendas poliméricas apresentam condutividades maiores, como por exemplo, uma blenda ternária contendo PEO com condutividade da ordem de 10^{-1} S.cm⁻¹ (ROCCO, CARIAS, PEREIRA, 2010).

3.5 Células a combustível

As células a combustível convertem energia química de combustíveis, como hidrogênio e metano, em energia elétrica. Quando utilizado hidrogênio como combustível, apresenta como subprodutos apenas água e calor, que pode ser utilizado em outras aplicações. As CaCs podem ser aplicadas em diversos momentos, como em estações de carregamento de celulares ou laptops, mas o foco principal para aplicação e estudo é em veículos elétricos (MAHATO *et al.*, 2020).

As CaCs são categorizadas de acordo com o eletrólito utilizado. Esses são: *polymer electrolyte membrane fuel cell* (PEMFC); *alkaline fuel cell* (AFC); *solid oxide fuel cell* (SOFC); *molten carbonate fuel cell* (MCFC) (MAHATO *et al.*, 2020); *unitized regenerative fuel cell* (URFC), *direct alcohol fuel cell* (DAFC), *anion exchange membrane* (AEM); *microfluidic fuel cell* (MFC) (WANG *et al.*, 2017).

Dentre as diversas tecnologias para CaCs a de membrana condutora protônica e a de óxido-sólido são as mais atrativas. A PEMFC entrega alta densidade de potência, entre 250 e 1000 W/kg, com partida rápida; enquanto a SOFC atinge eficiência de 46-60 % e ampla opção de combustíveis, tanto gasoso quanto líquido (VASCONCELOS *et al.*, 2017; MANTELLI *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2021).

Uma CaC comercial é um empilhamento de unidades MEA, *membrane electrode assemblies*, (Figuras 5a e Figura 5b), de modo a alcançar a potência desejada. No MEA ocorre a reação de oxidação-redução e produção de energia, sendo a eficiência dessas unidades MEA o que define o desempenho e tempo de

vida da CaC como um todo. A CaC apresenta 4 componentes principais, que são: o eletrólito sólido polimérico, a placa de catálise, a placa de difusão de gases e as placas bipolares (PETTERSSON; RAMSEY; HARRISON, 2006; BHOSALE; CHOSH; ASSAUD, 2020). A camada de difusão de gases corresponde a uma camada porosa que permite a remoção de reagentes e produtos do eletrodo, enquanto as placas bipolares distribuem combustível e ar de forma uniforme, além de conduzir corrente elétrica para a célula (PETTERSSON; RAMSEY; HARRISON, 2006; BHOSALE; CHOSH; ASSAUD, 2020).

De forma simplificada, o funcionamento de uma unidade MEA da CaC é ilustrado na Figura 5(c) acompanhado das reações de oxirredução. A célula é abastecida com hidrogênio, combustível, e oxigênio, do ar, para conversão de energia. O gás hidrogênio é alimentado ao anodo, onde o catalisador, normalmente de platina, catalisa a oxidação do mesmo com a consequente saída dos elétrons dos átomos de hidrogênio. Os prótons passam pela membrana polimérica em direção ao catodo, onde se combinam ao oxigênio e elétrons para produzir água e calor (MAHATO *et al.*, 2020), únicos subprodutos da PEMFC. Os elétrons produzidos na oxidação do H_2 passam pelo circuito externo e geram eletricidade.

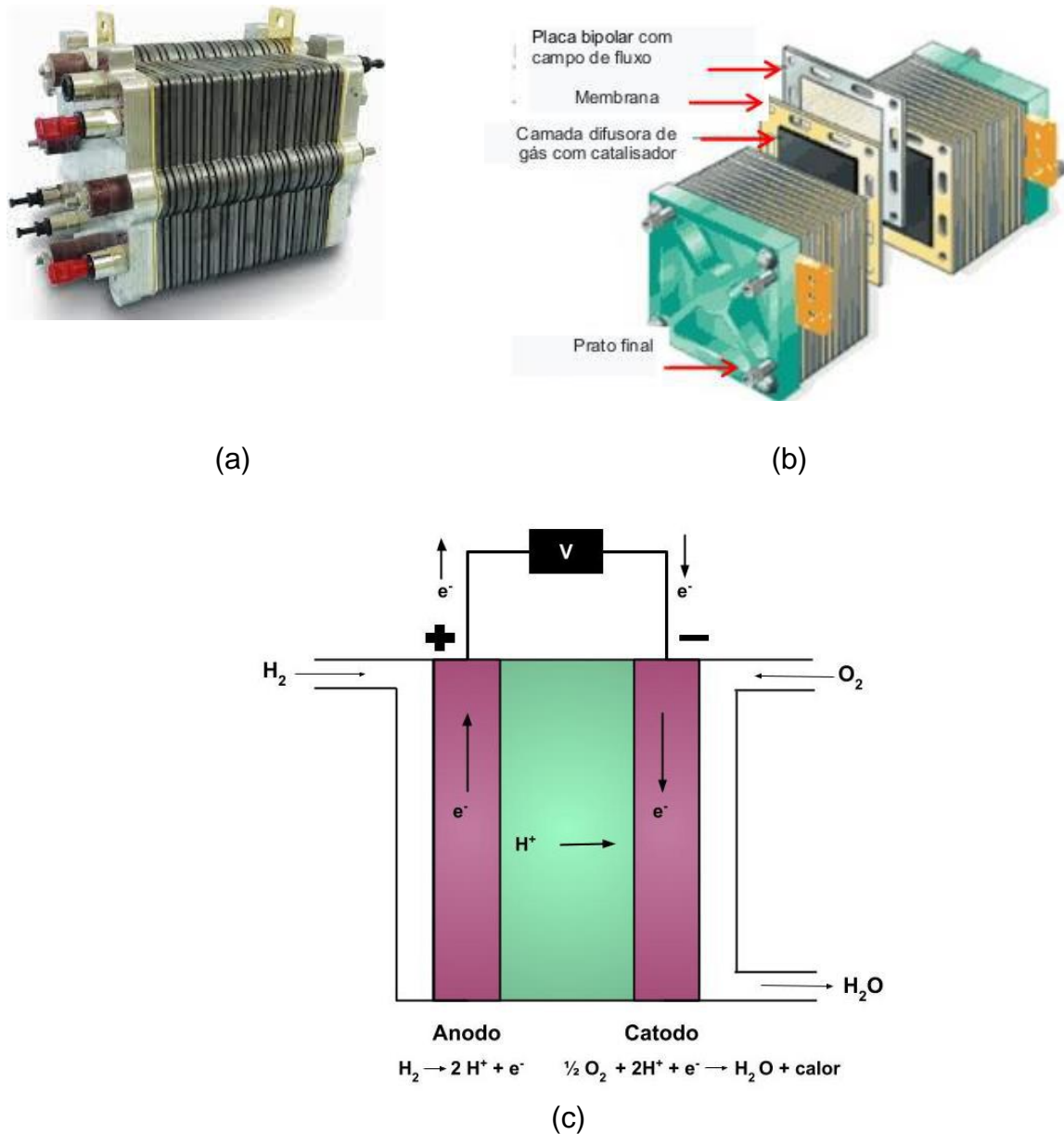


Figura 5. (a) Imagem de uma célula a combustível (adaptada de Fuel Cells Jolt Plastic Innovation); (b) detalhes do empilhamento de MEAs (adaptada de Fuel Cells Jolt Plastic Innovation); (c) Esquema de funcionamento de uma CaC a hidrogênio (adaptado de (MAHATO *et al.*, 2020)).

Dois desafios para a comercialização das células a combustível são o seu alto custo e viabilizar a infraestrutura de hidrogênio (MANTELLI *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2021). O custo do catalisador de Pt é alto e é necessária estabilidade química e eletroquímica dos componentes da CaC, aumentando o seu tempo de vida. Adicionalmente, é necessário desenvolver tecnologias paralelas de armazenamento de massa de hidrogênio suficiente no veículo e acondicionamento em cilindros em

altas pressões para a distribuição do hidrogênio com segurança (PETTERSSON; RAMSEY; HARRISON, 2006; BHOSALE; CHOSH; ASSAUD, 2020).

3.6 Eletrólito como fator determinante do funcionamento desses dispositivos

Dos desafios tecnológicos mencionados nos tópicos anteriores, que precisam ser vencidos para viabilizar o comércio em larga escala de BILs e CaCs, como a limitação de temperatura, risco de segurança, baixa condutividade e estabilidade, custo elevado, entre outras; vários podem ser superados ou suavizados com o melhoramento dos eletrólitos utilizados.

Empresas automobilísticas e de eletrônicos já compreenderam o diferencial e potencial dos eletrólitos e já investem na área. A Toyota se mostra líder no assunto, investindo em baterias com eletrólitos sólidos desde 2006, sendo a maior detentora de patentes na área (HOROWITZ *et al.*, 2020). A Volkswagen investiu 100 milhões de dólares na startup californiana QuantumScape, especializada em desenvolver baterias em estado sólido (CNBC, 2019). Empresas como BMW, Hyundai, Samsung e Dyson também estão investindo no desenvolvimento de pesquisas na área (HOROWITZ *et al.*, 2020).

Apesar das claras movimentações em prol do desenvolvimento de eletrólitos sólidos, atualmente, não existe produção em escala industrial para comercialização em grande escala de BILs ou CaCs. Nesse âmbito existem duas opiniões divergentes, as empresas que acreditam que esse cenário mudará em breve e as que discordam dessa ideia.

A Panasonic se encontra no grupo que discorda, pois acredita que os desafios de escalonar essa tecnologia não serão superados nos próximos 10 anos (GREEN CAR REPORTS, 2018). Para contrabalancear essa ideia, Nissan, Volkswagen, Dyson e Toyota planejam iniciar sua própria produção de baterias em estado sólido até meados da década (HOROWITZ *et al.*, 2020). Antes da pandemia de COVID-19, a Toyota anunciou que baterias puramente sólidas poderiam ser usadas em carros nos jogos olímpicos de Tóquio 2020 (THE INTERNATIONAL OLYMPIC COMMITTEE, 2020; DIGITAL TRENDS, 2019).

As pesquisas já mostram que os ESP não são inflamáveis, não sofrem com vazamentos, apresentam boa interface com eletrodos, boa estabilidade eletroquímica, fabricação simples e são economicamente viáveis (CHEN *et al.*,

2019). Poderão, adicionalmente, no futuro, ser produzidos com polímeros biodegradáveis de fontes renováveis. Entretanto, aperfeiçoamentos são necessários para melhorar a sua condutividade iônica a temperatura ambiente (NGAI *et al.*, 2016; YU; MANTHIRAM, 2020).

No caso das BIL, onde o eletrólito líquido se mostra perigoso, como explicado anteriormente, os eletrólitos sólidos se mostram como uma boa alternativa, pois não são inflamáveis, permitem alta densidade energética e solucionam o problema dos dendritos de lítio (MANTHIRAM; YU; WANG, 2017; YU; MANTHIRAM, 2020).

3.7 Última geração de eletrólito para BIL: Eletrólitos sólidos poliméricos

3.7.1 ESP para BIL

Polímeros condutores de íons lítio vem sendo desenvolvidos desde 1973, quando foi descoberto a condução em poli óxido de etileno (PEO) (FENTON; PARKER; WRIGHT, 1973 apud YU; MANTHIRAM, 2020, p. 283). Os ESP se tornaram uma alternativa barata, de fácil produção em pequena escala, baixa densidade e boa compatibilidade com o sistema (HALLINAN; RAUSH; MCGRILL, 2016; COSTA; LIZUNDIA; LANCEROS-MÉNDEZ, 2020). Entretanto, até os dias atuais se pesquisa formas de aumentar sua estabilidade mecânica e condutividade na busca de compreender os problemas enfrentados na produção em escala, design e mecanismo de transporte de íons lítio (MONG *et al.*, 2020).

Eletrólitos sólidos poliméricos para baterias de íons lítio são compostos por sais dissolvidos em matrizes poliméricas como PEO, poli (metacrilato de metila) (PMMA), poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), poli(fluoreto de vinilideno-cohexafluorpropileno) (PVDF-HFP) ou poli(acrilonitrila) (PAN) (COSTA; LIZUNDIA; LANCEROS-MÉNDEZ, 2020). Esses polímeros são considerados condutores iônicos quando apresentam átomos doadores de elétrons em sua cadeia capazes de coordenar com os cátions dos sais de metais alcalinos (HOROWITZ *et al.*, 2020). A utilização de polímeros é vantajosa devido a sua flexibilidade mecânica, que permite variedade de designs para as baterias e por não sofrerem alterações no volume durante os ciclos de carga e descarga (COSTA; LIZUNDIA; LANCEROS-MÉNDEZ, 2020).

Apesar dos desenvolvimentos e pesquisas na área, o PEO se mantém o polímero mais representativo, devido a sua condutividade iônica de íons lítio (WRIGHT, 1975 apud CHEN *et al.*, 2019, p. 6825). Ele pode apresentar comercialmente vários pesos moleculares, sendo que alguns autores preferem o de 20.000 g/mol, e ser polimerizado via abertura do anel do óxido de etileno (CHEN *et al.*, 2019). A sua condutividade é menor que 10^{-4} S/cm, em temperatura ambiente, e 10^{-3} S/cm em temperaturas elevadas, que são valores menores que eletrólitos líquidos ($\sim 10^{-2}$ S/cm) (MINDEMARK *et al.*, 2018; HOROWITZ *et al.*, 2020). Essa condutividade é oriunda da sua estrutura molecular e flexibilidade da cadeia, isso porque os íons lítio coordenam com os oxigênios e a constante quebra e formação de ligações iônicas e o rearranjo contínuo dessa coordenação origina o transporte dos íons lítio (RATNER; SHRIVER, 1988 apud CHEN *et al.*, 2019, p. 6828). A força motriz para o transporte dos íons lítio de oxigênio em oxigênio é a diferença de potencial eletroquímico (ARMAND, 1994 apud HOROWITZ *et al.*, 2020, p. 3).

Outros polímeros também podem ser aplicados no desenvolvimento de eletrólitos sólidos. Entretanto, esses ainda apresentam problemas como baixa condutividade iônica e alta instabilidade de voltagem. Uma técnica promissora é o desenvolvimento de eletrólitos sólidos compósitos, formados por polímeros e aditivos inorgânicos, que se mostram capazes de melhorar as propriedades das ESP (CHEN *et al.*, 2019).

3.7.1.1 Mecanismo de transporte e desafios em eletrólitos sólidos poliméricos

O transporte de íons por um ESP é oriundo da distribuição de íons livres dissolvidos ou de sais poliméricos. Os ESP podem ser classificados entre eletrólitos de complexo sal-polímero e sais poliméricos, também conhecidos como *single-ion polymer electrolytes* de acordo com a sua composição. No primeiro, os sais de lítio estão dissolvidos na matriz polimérica, que apresenta grupos funcionais, contendo O, N e S, capazes de coordenar esse cátion. O segundo, consiste em um ânion polimerizado com Li^+ disponível (ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020).

Em ambos os casos, o sistema de transferência de íons corresponde ao *hopping*, devido aos cátions serem transferidos entre sítios de coordenação adjacentes presentes em cadeias poliméricas próximas, sobre a ação de um campo elétrico (ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020).

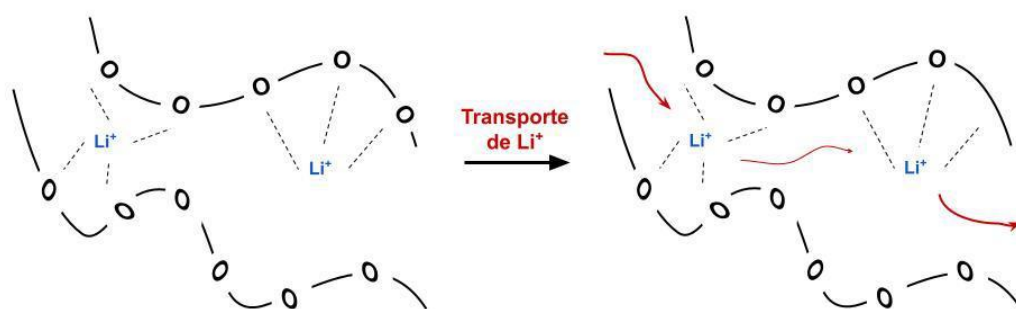


Figura 6: Mecanismo de transporte de íons lítio. (Desenho do autor)

A condutividade iônica, nesse caso, está relacionada à concentração de íons e temperatura e o comportamento observado pode ser explicado por três teorias a de Arrhenius; a de Vogel-Tamman-Fulcher e a de Williams-Landel-Ferry (ARYA; SHARMA, 2019).

O transporte de íons lítio via ESP é diferente dos eletrólitos líquidos devido a temperatura de transição vítrea do polímero, o que torna o controle da temperatura de transição vítrea essencial para melhoria da condutividade da matriz polimérica (KANG, 2004; HOROWITZ *et al.*, 2020).

A temperatura de transição vítrea (T_g) está diretamente relacionada à condutividade do ESP. Em temperaturas abaixo da T_g , a condutividade é menor do que em temperaturas acima da T_g (YU; MANTHIRAM, 2020). No caso do PEO, que é um polímero semicristalino e apenas as regiões amorfas favorecem o transporte dos íons, a temperatura de transição vítrea é entorno de 60°C , acima dessa temperatura a fase amorfa pode prevalecer sobre a fase cristalina. Por isso, o PEO demonstra modesta condutividade iônica a temperatura ambiente, mas melhorada em temperaturas mais elevadas (KANG, 2004; CHEN *et al.*, 2019).

Um método que se provou eficiente para a melhoria da condutividade e estabilidade mecânica, além de atribuir propriedades novas a membrana, é a adição de *fillers* em nano e microescala nos eletrólitos sólidos (MONG *et al.*, 2020).

Outro desafio enfrentado são os gradientes de concentração, que diminuem o transporte de íons pelo ESP. O processo de recarga estende o gradiente de concentração da superfície do eletrodo até o centro do eletrólito. Em casos de eletrólitos poliméricos de filmes finos essas regiões se misturam, atingindo um estágio de equilíbrio. Um perfil de concentração equilibrado resulta em correntes

mais altas, aumentando o número de íons lítio transferidos (HOROWITZ *et al.*, 2020).

A busca por melhoria da condutividade se mantém como o foco de muitas pesquisas da área e diversas técnicas foram testadas para isso, como aumento da densidade veicular, mitigação da cristalização do PEO, utilização de diferentes sais de lítio, introdução de ramificações e desenvolvimento de outras estruturas poliméricas (CHEN *et al.*, 2019).

Uma das abordagens é obter misturas miscíveis do PEO com polímeros não cristalinos contendo átomos doadores de elétrons. Isso leva à diminuição do grau de cristalinidade do PEO e melhora das propriedades condutoras, já que a condução ocorre pela fase não cristalina, amorfa. A condutividade varia com as propriedades e concentração do polímero não cristalino, com a concentração de Li^+ , com a razão $[\text{O}]/[\text{Li}^+]$ e com a temperatura (ROCCO, CARIAS, PEREIRA, 2010; ROCCO, PEREIRA, 2015).

Mesmo que alguns desafios ainda devam ser superados, os eletrólitos poliméricos em baterias de íons lítio eliminam os problemas essenciais dos eletrólitos orgânicos, pois não são inflamáveis, apresentam boa estabilidade eletroquímica, reprimem a formação de dendritos e não exigem separadores devido a sua estrutura sólida (HOROWITZ *et al.*, 2020).

3.7.2 Eletrólitos Sólidos Poliméricos em CaC

Em células a combustível, os eletrólitos sólidos são conhecidos como *polymer electrolyte membranes* (PEMs) e são condutores protônicos. Em 1960, Grubb desenvolveu a primeira PEM através de uma resina fenol-formaldeído sulfonada, entretanto fatores como baixa eficiência e tempo de vida impediram sua aplicação (GRUBB; NIEDRACH, 1960 apud MAHATO *et al.*, 2020, p. 18).

Um modelo mais adequado foi desenvolvido para a utilização da missão Gemini da NASA, entre 1962 e 1964. A membrana produzida era sulfonada de poliestireno, capaz de funcionar por 200h a temperaturas de 60°C e desenvolvida através da reticulação do estireno-divinil benzeno em uma matriz de fluorocarbono inerte. Apesar de mais bem sucedidas, não eram ideias para comercialização, pois necessitam de maior tempo de vida e estabilidade oxidativa (MAHATO *et al.*, 2020).

Em 1959 houve uma descoberta disruptiva para a área de PEMFC, quando se descobriu que o ácido poliperfluorossulfônico, PFSA, (*polyperfluorosulfonic acid*) apresentava longo tempo de vida abaixo de 100°C, condutividade protônica adequada e baixa difusão de gases (PRATER, 1990 apud MAHATO *et al.*, 2020, p. 19). Esse polímero é a combinação do Teflon hidrofóbico como cadeia principal e o ácido sulfúrico hidrofílico como cadeia secundária (MAHATO *et al.*, 2020). Tornou-se imprescindível permitindo um design compacto da PEMFC e permitindo alcançar alta densidade de potência (GHASSEMZADEH, 2010). A membrana atua como uma barreira de separação para impedir mistura do hidrogênio e oxigênio, e como condutor de prótons do anodo para o catodo (MAHATO *et al.*, 2020).

As propriedades necessárias de uma membrana polimérica condutora protônica ou do ESP para CaC são: alta condutividade protônica; baixa condutividade elétrica; baixa permeabilidade de combustível e oxidante pela membrana, estabilidade química, eletroquímica, mecânica e térmica em ambientes agressivos; apresentar estabilidade hidrolítica sob condições operacionais, pois a produção de água e peróxidos podem degradar o polímero; transporte adequado de água via difusão ou eletro osmose; estabilidade dimensional e morfológica; tempo de vida longo e custo de fabricação baixo (ATIFI, MOUNIR, MARJANI, 2014; MAHATO *et al.*, 2020).

A temperatura de operação de CaC varia entre 25 e 85°C (ATIFI, MOUNIR; MARJANI, 2014, MAHATO *et al.*, 2020). Entretanto, existe o interesse em ampliar a operação para temperaturas próximas a 120°C, pois aumentaria a tolerância da célula à contaminação por CO, facilitaria o controle da água do sistema e a eficiência das reações eletroquímicas. Além disso, exigiria um sistema de refrigeração menos potente. Com esses dois pontos combinados, ter-se-ia um sistema mais eficiente de forma geral.

As PEMFC ainda encontram limitações nos seus componentes para atingir temperaturas mais altas. Em especial as membranas sofrem degradação acelerada, inutilizando o MEA. Por isso, é necessário o equilíbrio entre desempenho e tempo de vida (RUIU *et al.*, 2016; KRAYTSBERG, EIN-ELI, 2014; LOCHNER *et al.*, 2020).

Entre os estudos realizados, se acredita que a variação na umidade pode aumentar a taxa de degradação, assim como as temperaturas elevadas aumentam a degradação química devido ao ataque de radicais à membrana (ATIFI, MOUNIR, MARJANI, 2014; MAHATO *et al.*, 2020).

A espessura das membranas baseadas no PFSA (membranas tipo Nafion) é um fator determinante para sua aplicação, sendo as mais finas, nesse caso, adequadas para aplicações com hidrogênio/ar para minimizar a perda ôhmica (MAHATO *et al.*, 2020). A estabilidade e desempenho das membranas PFSA também dependem do comprimento da cadeia secundária, um exemplo é o Nafion, que apresenta alta condutividade protônica, inchaço mediano com água nos nanocanais, capacidade de sustentar ataques químicos e baixa taxa de liberação de produtos de degradação no interior da CaC (ZAIDI; MATSUURA, 2009; MAHATO *et al.*, 2020).

3.7.2.1 Mecanismo de transporte e desafios em membranas poliméricas condutoras protônicas

Ilustrativamente são mostradas na Figura 7, a estrutura molecular do Nafion®, assim como a imagem representativa da nanoestrutura em canais.

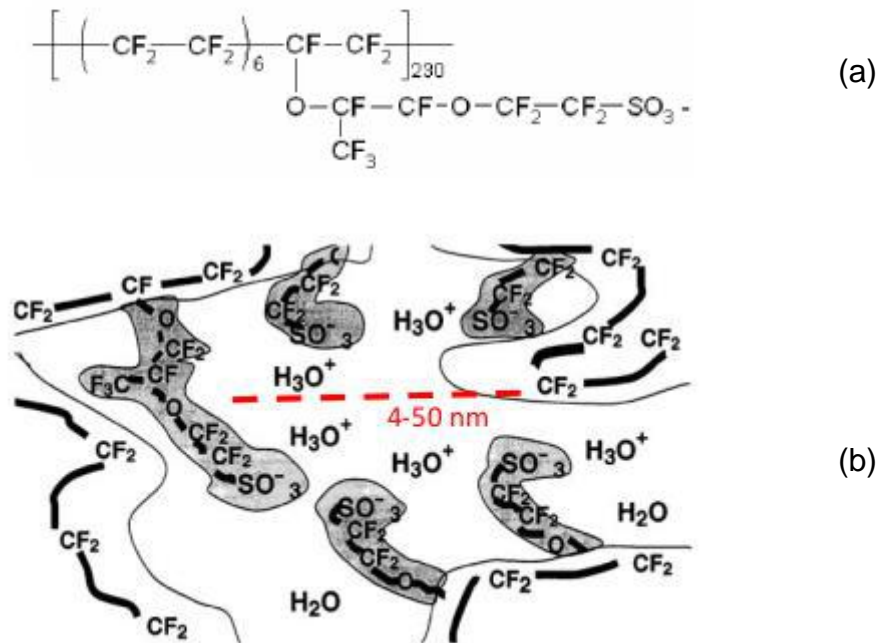


Figura 7. (a) Representação da Estrutura molecular do Nafion e (b) Representação da nanoestrutura em canais do Nafion (Adaptado de HAUBOLD, VAD, HILLER, 2001)

O grau de hidratação na membrana é o fator principal que governa a sua condutividade iônica. A condução de prótons pela membrana pode ocorrer através de dois mecanismos:

- (i) Mecanismo de Grotthuss (difusão estrutural ou *hopping*);
- (ii) Difusão veicular.

O transporte de prótons em uma membrana comercial como o Nafion®, assim como em algumas membranas compósitas é promovido pela presença de água no sistema. O polímero possui canais que podem variar de 4 a 50 nm de diâmetro (Figura 7b) preenchidos com moléculas de água. Com isso, considera-se que a difusão de prótons ocorre através de canais pelos mesmos mecanismos pelos quais ocorre em água. Dessa forma, a condutividade é dependente das interações entre o próton e as moléculas de água, e normalmente ocorre através dos dois mecanismos difusionais citados.

Ambos competem pelo transporte de água em toda a faixa de hidratação, com grau de contribuição variável em função da hidratação da membrana, embora em condições de hidratação alta prevaleça o mecanismo veicular. Ressalta-se que qualquer alteração na dinâmica das moléculas de água acarretará numa alteração da mobilidade protônica, independente do modelo de transporte.

(i) *Mecanismo de Grotthuss*

O mecanismo de Grotthuss, também conhecido como “difusão estrutural”, é um modelo largamente empregado para justificar a mobilidade do próton em meio aquoso em situação de moderado a baixo nível de hidratação. Nesse mecanismo, a condutividade ocorre pela transição entre duas estruturas denominadas *íons Eigen* e *Zundel*, sendo o próton transportado através da formação e quebra de ligações hidrogênio, migrando através de estruturas de clusters de água em equilíbrio. A formação e quebra dessas ligações promove o deslocamento do centro de simetria desses complexos no espaço e, conseqüentemente, o centro da região com excesso protônico. Devido à redução da constante dielétrica (ϵ) dos domínios de hidratação dos grupos protônicos, o excesso de prótons é mais estável no centro dos canais do que na região interfacial (JIAO, XIANGUO, 2011)

(ii) *Mecanismo de difusão veicular*

O segundo mecanismo responsável pela difusão protônica é conhecido como difusão veicular e ocorre pelo transporte do próton por um “veículo”, que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo (PERLES, 2008). No caso do próton em meio aquoso, os portadores são moléculas de água, através da formação de íon hidrônio, que possui alto valor de coeficiente de difusão ($D = 2,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) (KREUER *et al.* 2004). As moléculas de água, ao se difundirem, carregam consigo os prótons que estão solvatando.

Quando o nível de hidratação é extremo os dois mecanismos veiculares podem ocorrer simultaneamente (PERLES, 2008).

Os grupamentos sulfônicos presentes no Nafion (Figura 7b) são hidrofílicos e permitem boa absorção de umidade. Quando pouco úmida, a membrana atua como isolante e com o aumento da umidade os canais de percolação se formam e facilitam a condução protônica.

Mesmo com as inúmeras vantagens das membranas perfluorsulfonadas, alguns problemas são enfrentados como a inoperabilidade em altas temperaturas, alto custo de materiais, necessidade de atingir determinado nível de umidade, a absorção de água que leva à variação na espessura, a degradação mecânica devido às mudanças durante a absorção de água e a degradação química. Mesmo essas membranas sendo pioneiras nas aplicações comerciais e industriais das CaC, há necessidade de se aprimorar ou desenvolver novos eletrólitos poliméricos (ATIFI; MOUNIR; MARJANI, 2014; OGUNBEMI *et al.*, 2019; MAHATO *et al.*, 2020). Em especial, espera-se obter membranas que permitam a operação da CaC a temperaturas mais altas de 100 °C mantendo a estabilidade dimensional, química e eletroquímica.

De forma geral, as membranas de Nafion (PFSA) ainda são líderes na indústria devido as suas propriedades equilibradas. Mas, os seus desafios como alto custo de produção, incentiva a pesquisa de novos materiais que permitam características mais ideais para comercialização (MAHATO *et al.*, 2020).

4 METODOLOGIA

Buscando verificar o estado da arte no desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos se faz necessário estudar o desenvolvimento intelectual e técnico do setor através do estudo de documentos patentários e não patentários, além de analisar os dados obtidos em bases de dados.

A definição da base levou em conta as considerações realizadas por Barbosa, 2020. A base deve ser confiável, disponibilizar um conjunto amostral robusto, apresentar dados quanto ao país de publicação ou depósito, autor e/ou depositante e/ou inventor (BARBOSA, 2020). As plataformas *Web of Science* (WoS) e *Derwent Innovation* (DI) da empresa *Clarivate Analytics* foram escolhidas.

O *Web of Science* (WoS) corresponde à coleção principal da *Clarivate Analytics*, e é considerada a base independente de citações mais confiável mundialmente. Apresenta 171M de arquivos, entre eles artigos, reviews, capítulos de livros, entre outros datando de 1945 até hoje. Além disso, apresenta ferramentas de análise dos resultados de pesquisa e um sistema de busca com operadores booleanos, que permite o truncamento de palavras-chave, como AND, OR ou NOT, e o operador * para reconhecimento de palavras similares, permitindo buscas mais específicas.

O *Derwent Innovation* (DI) apresenta uma curadoria ampla de patentes, incluindo o *Derwent Global Patent Data*, o *Derwent Patent Citation Index* e o *Derwent Chemical Patent Index*. Apresenta as mesmas vantagens que a outra plataforma da *Clarivate Analytics* em relação ao método de pesquisa e, em relação a outras bases de patentes, apresenta a vantagem de apresentar resumos reescritos por especialistas da área que facilitam o estudo dos resultados.

O estudo da arte dos eletrólitos sólidos poliméricos não pode ser realizado para baterias de íons lítio e células a combustível simultaneamente, isso devido os diferentes perfis e palavras-chave utilizadas em cada caso. Por isso, a estratégia de pesquisa foi dividida em duas partes, a análise para BILs e CaCs. O estudo foi limitado no período de 2011 e 2021, devido a ser uma tecnologia recente em que o pico de desenvolvimento foi durante os anos 2010s, permitindo ter uma compreensão atual da tecnologia.

4.1 Mapeamento de documentos não patentários – ESP para BILs

Primeiramente, para a análise de BILs foram determinadas as palavras-chave “*solid polymer electrolyte*” e “*lithium battery*”, que apresenta um retorno de 3.196 publicações. Esse resultado se mostrava muito amplo para o escopo do trabalho, com isso foi decidido seguir com a adição de mais uma palavra-chave, *PEO*, devido a esse ser o polímero mais amplamente utilizado para o desenvolvimento de ESP, como discutido anteriormente e permitir uma melhor análise do estado da arte, com isso os dados serão analisados referentes a publicações que trabalharam com sistemas de PEO ou se comparam a ele. Entre todas as palavras-chave foi utilizado o operador *AND* e foram aplicadas na plataforma WoS.

Os resultados obtidos na base *Web of Science* foram analisados quanto ao número de artigos por ano, país, área de pesquisa e organizações; assim como foram definidos os estudos e tecnologias que estão sendo desenvolvidos no cenário atual.

4.2 Mapeamento de documentos patentários – ESP para BILs

Para entender o desenvolvimento de documentos patentários na área as mesmas palavras-chave se mostravam muito restritivas, logo foi definida uma estratégia diferente. A palavra-chave utilizada foi “*solid polymer* electrolyte*” apenas na plataforma DI, mantendo o período previamente definido. O operador “*” utilizado, permitindo o reconhecimento dos termos “*polymer*” e “*polymeric*” quando realizada a busca pelo sistema.

Em relação às patentes, os resultados obtidos na base Derwent Innovation foram analisados em relação ao número de patentes por ano, área de conhecimento, depositantes, inventores e pela classificação internacional de patentes; indicando as tendências do mercado em relação ao uso das baterias de íons lítio com ESP.

4.3 Mapeamento de documentos não patentários – Membranas para CaC

A análise de CaC se mostrou mais desafiadora para definição das palavras-chave por não haver um consenso entre as palavras mais adequadas para definir

uma membrana polimérica condutora aplicada em células a combustível. A princípio foi utilizado as palavras “*fuel cell*” e “*polymer electrolyte membrane*” e “*PEMFC*”, entretanto essa combinação ainda disponibilizava muitos artigos que abordavam outras partes da CaC, com isso foi adicionado o termo “*proton conductivity*” para melhor especificação do eletrólito, sendo essas aplicadas apenas ao WoS no período de 2011 até a data de coleta dos resultados em 2021. Os resultados também foram analisados quanto ao número de artigos por ano, país, área de pesquisa e organizações; e foi definido o estado da arte da tecnologia.

4.4 Mapeamento de documentos patentários – Membranas para CaC

Na plataforma DI, assim como em BIL, as palavras-chave eram muito restritivas com isso foi utilizado o termo “*polymer* conductive membrane*” sobre as mesmas limitações de tempo anteriores. Os mesmos parâmetros foram analisados: número de patentes por ano, área de conhecimento, depositantes, inventores e pela classificação internacional de patentes.

4.5 Tratamento dos dados

Todos os dados obtidos em relação a artigos e patentes foram exportados para uma planilha *Excel* e tratados da mesma forma. Os resultados passaram pela análise mencionada anteriormente.

Adicionalmente, foram analisadas as novas tecnologias sendo desenvolvidas, como a academia tem buscado solucionar os problemas enfrentados pelos ESP para BIL e CaC permitindo assim definir o estado da arte em ambos os casos e de forma geral para eletrólitos sólidos poliméricos.

É válido ressaltar que existe o programa *The Vantage Point* para mineração de análise de dados de artigos e patentes de forma eficiente e confiável que pode ser utilizado para uma futura análise mais profunda da tecnologia. Esse programa é pago e não se encontrava disponível para este trabalho.

4.6 Resumo da pesquisa

A seguir temos uma tabela que resume as palavras-chave utilizadas para cada caso em cada plataforma e com os operadores booleanos aplicados. É uma tabela com as datas de coleta dos dados para cada caso.

Tabela 2. Resumo da metodologia de pesquisa

Plataforma	Objetivo	Eletrólito sólido polimérico para bateria de íons lítio	Membranas para células a combustível
Web of Science	Documentos não patentários e estado da arte	<i>solid polymer electrolyte AND lithium battery AND PEO</i>	<i>Fuel cell AND polymer electrolyte membrane AND PEMFC AND proton conductivity</i>
Derwent Innovation	Documentos Patentários	<i>solid polymer* electrolyte</i>	<i>Polymer* conductive membrane</i>

Tabela 3. Data de coleta de dados para cada caso.

Plataforma	Eletrólito sólido polimérico para bateria de íons lítio	Membranas para células a combustível
Web of Science	08 fev. 2021	25 fev. 2021
Derwent Innovation	26 fev. 2021	25 fev. 2021

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos resultados e artigos obtidos durante a pesquisa permitem entender como essa tecnologia vem sendo desenvolvida e os principais investidores nesse cenário, sendo um indicador do potencial futuro da mesma. Os resultados foram divididos entre os relativos a baterias de íons lítio e células a combustível.

5.1 Eletrólitos sólidos para baterias de íons Lítio

5.1.1 Análise dos resultados relativos à documentos não patentários

Primeiramente, foi analisada a geração de conhecimento científico através dos artigos. No período de 2011 até o dia 08 de fevereiro de 2021, a plataforma *Web of Science* retornou um total de 744 artigos sobre EPS para BIL que abordavam a utilização de PEO. Desses, a maioria correspondia a artigos científicos, os diferentes tipos de documentos encontrados estão discriminados na Figura 8. Os dados oferecidos pela plataforma foram exportados para uma planilha *Excel* para a devida análise dos dados.

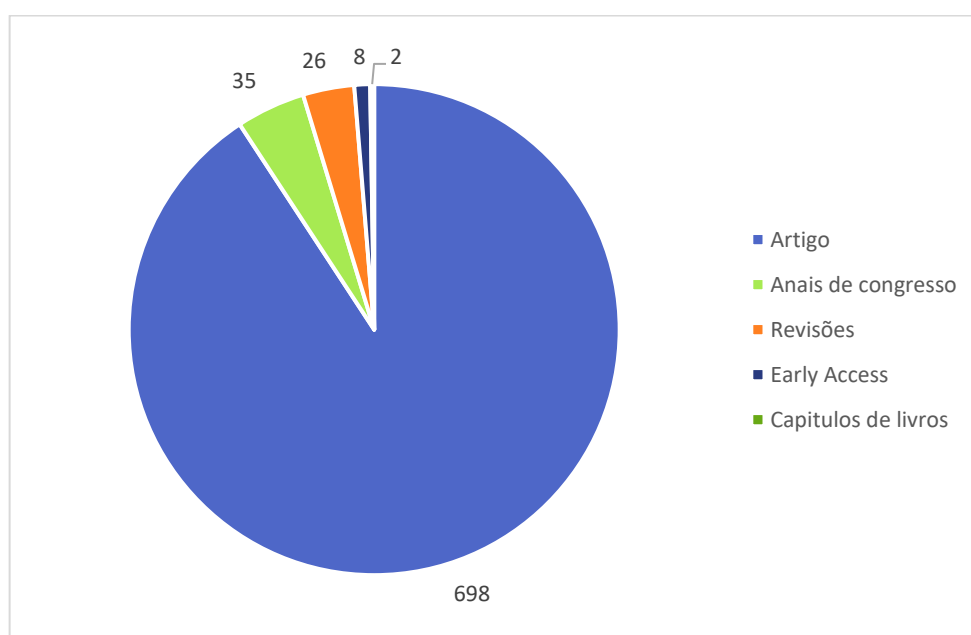


Figura 8. Diferentes tipos de documentos disponíveis sobre PEO para ESP em BIL no intervalo de tempo de estudo (desenvolvimento próprio).

A tendência de desenvolvimento no tempo pode ser monitorada na Figura 9, onde é mostrada a Evolução temporal do número total de artigos no período. Um crescimento acelerado é observado a partir de 2016, atingindo seu máximo no ano de 2020. Isso pode ser justificado pelo crescente investimento em tecnologia e pela necessidade de essa ser considerada limpa, não dependente de combustíveis fósseis, o que foi estabelecido através das metas de diversos países, discutidas no Cap. 2. Estas metas impulsionam as diretrizes de investimentos internos e o interesse da classe científica mundialmente.

Adicionalmente, o potencial dos ESP para BIL é um fator determinante, pois aumenta a confiabilidade e eficiência da bateria, que já era amplamente utilizada desde os anos 90. Os ESP também são uma alternativa barata e que permitem variação de design e composição. As suas vantagens impulsionam o interesse no uso de ESP, mas a motivação para investimentos em pesquisa está nas suas desvantagens, como a baixa condutividade, que precisam ser corrigidas para essa tecnologia ser amplamente difundida.

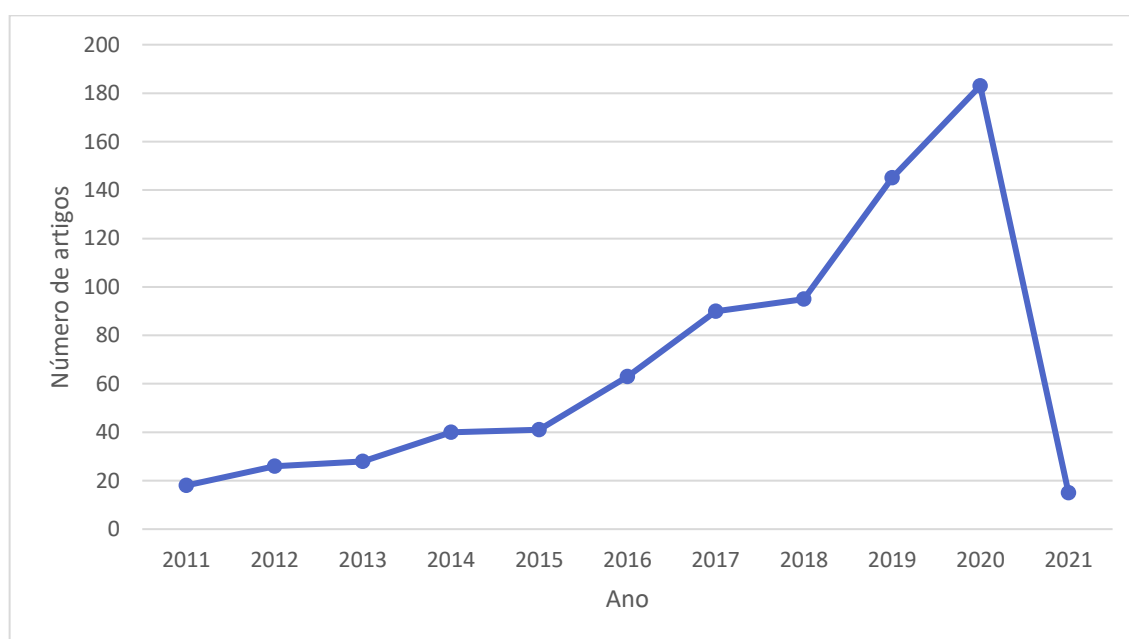


Figura 9. Evolução temporal do número total de artigos (desenvolvimento próprio)

5.1.1.1 Países que mais publicam na área e motivações

Na Figura 10 podem-se observar os países que se destacam nas buscas de melhorias da tecnologia e estão de acordo com as metas apresentadas. Países que

publicaram menos que 10 artigos no período estabelecido não estão apresentados no gráfico, mas entre eles estão Israel (9); Austrália e Taiwan (7); Inglaterra, Irã e Malásia (6); Rússia e Singapura (5); Noruega e Sri Lanka (4).

Também é válido ressaltar que os resultados indicam o país ou região em que esse artigo foi produzido, com isso artigos desenvolvidos em parcerias com instituições de diferentes países/regiões são contabilizados para cada país. No quesito parcerias, a China realizou 18 com diferentes países, gerando um total de 92 artigos; sendo os principais EUA (35) e Canadá (15). Os EUA, além da parceria com a China, geraram outros 26 artigos em parceria com outros países.

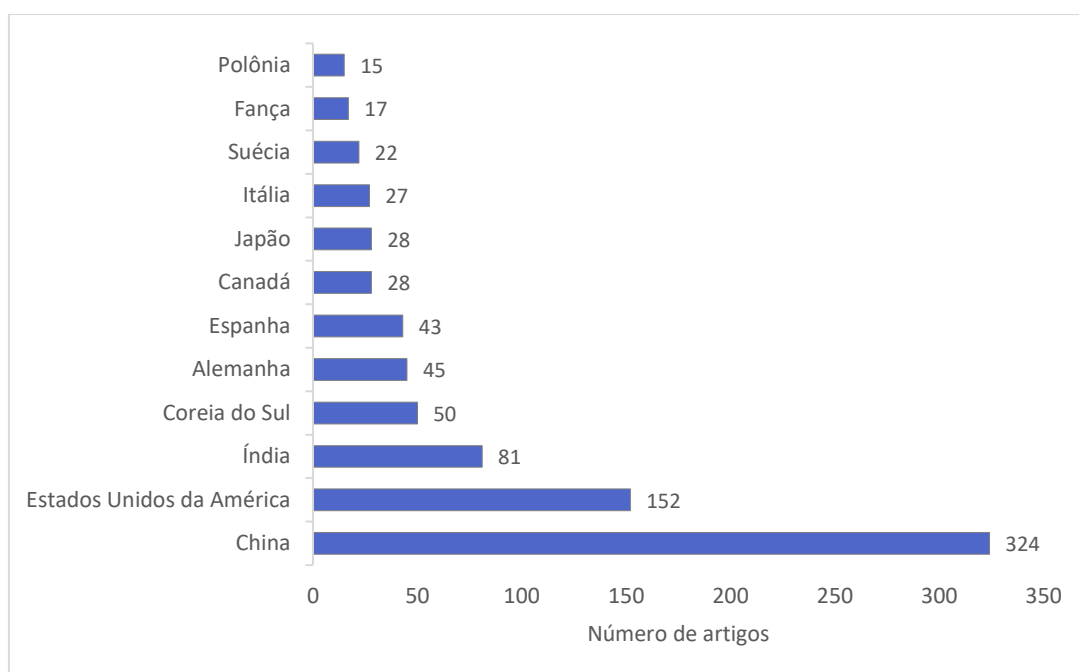


Figura 10. Distribuição do número de artigos produzidos sobre ESP para BIL por país (desenvolvimento próprio).

A China lidera o desenvolvimento da tecnologia com 324 artigos publicados, e isso condiz com sua posição de maior mercado consumidor e produtor de baterias de íons lítio, além de alta capacidade de minerar e refinar lítio e mão de obra barata. Sendo responsável por 73 % do equivalente de energia produzido em BIL no mundo, controla 80 % das matérias primas para produção e 60 % da produção mundial de componentes para BIL em 2020 (HENZE, 2020; MURRAY, 2020).

Os Estados Unidos já foram reconhecidos pela criação e desenvolvimento dessa tecnologia, entretanto, seu domínio no setor vem diminuindo gradativamente sendo o segundo maior produtor de baterias de íons lítio, e com perspectivas de

crescimento lento para os próximos anos, além de uma produção de lítio 10 vezes menor do que a chinesa em 2018 (RAPIER, 2019). Isso justifica seu desenvolvimento na área, que é motivado pelo seu histórico e impulsionado pelas grandes empresas do setor que são de origem americana como a Tesla Motors, mas é um indicativo de futura perda de posição do país.

A Índia, terceiro país em números de artigos de eletrólitos sólidos poliméricos que abordam o PEO, aprovou no início de 2019 um plano nacional chamado *National Mission on Transformative Mobility and Battery Storage* e o *Phased Manufacturing Programme* válido por 5 anos, que busca opções sustentáveis e limpas de mobilidade e impulsionam a produção de BILs e CaCs no país em escala competitiva mundialmente (PRESS INFORMATION BUREAU GOVERNMENT OF INDIA, 2019). O claro objetivo do país em se destacar no setor pode ser observado também pelos sansões impostas a investimentos em empresas de origem chinesa e, ao desenvolvimento da proposta de incentivo de 4,6 bilhões de dólares até 2030 para empresas de produção avançada de baterias. Preveem também a redução de impostos de 5 % para baterias de EVs, aumentando até 15 % em 2022 para incentivar a produção interna (ARORA, AHMED; 2020).

A Europa é o mercado mais atrativo após o chinês devido as suas políticas de redução de emissão de CO₂, sendo previsto pela GlobalData um crescimento da produção de EVs para 1,7 milhões em 2023 e 5 milhões em 2034, se tornando o segundo maior produtor mundial (MURRAY, 2019). Esse desenvolvimento está focado principalmente na Alemanha, devido à demanda crescente, por ter um mercado automotivo consolidado e ter investimentos governamentais que impulsionam tanto a venda quanto o desenvolvimento da tecnologia. Uma movimentação clara nesse sentido é a decisão da Tesla em instalar sua nova *Gigafactory* em Berlin e mostra o crescente interesse do fodo de pesquisa do país em desenvolver essa tecnologia (MURRAY, 2019).

5.1.1.2 Instituições que mais publicam na área

Na figura 11, que mostra as principais organizações a publicar sobre ESP em BIL, podemos analisar as instituições que mais publicam na área e percebe-se que as potências de desenvolvimento do setor se mantém, sendo a *University of Chinese Academy of Sciences* (CAS) a principal instituição a publicar. Os dados obtidos no

Web of Science foram agrupados em busca de simplificar a análise, agrupando publicações de diferentes setores do mesmo instituto, e apresentamos apenas instituições que apresentam um mínimo de 10 artigos publicados.

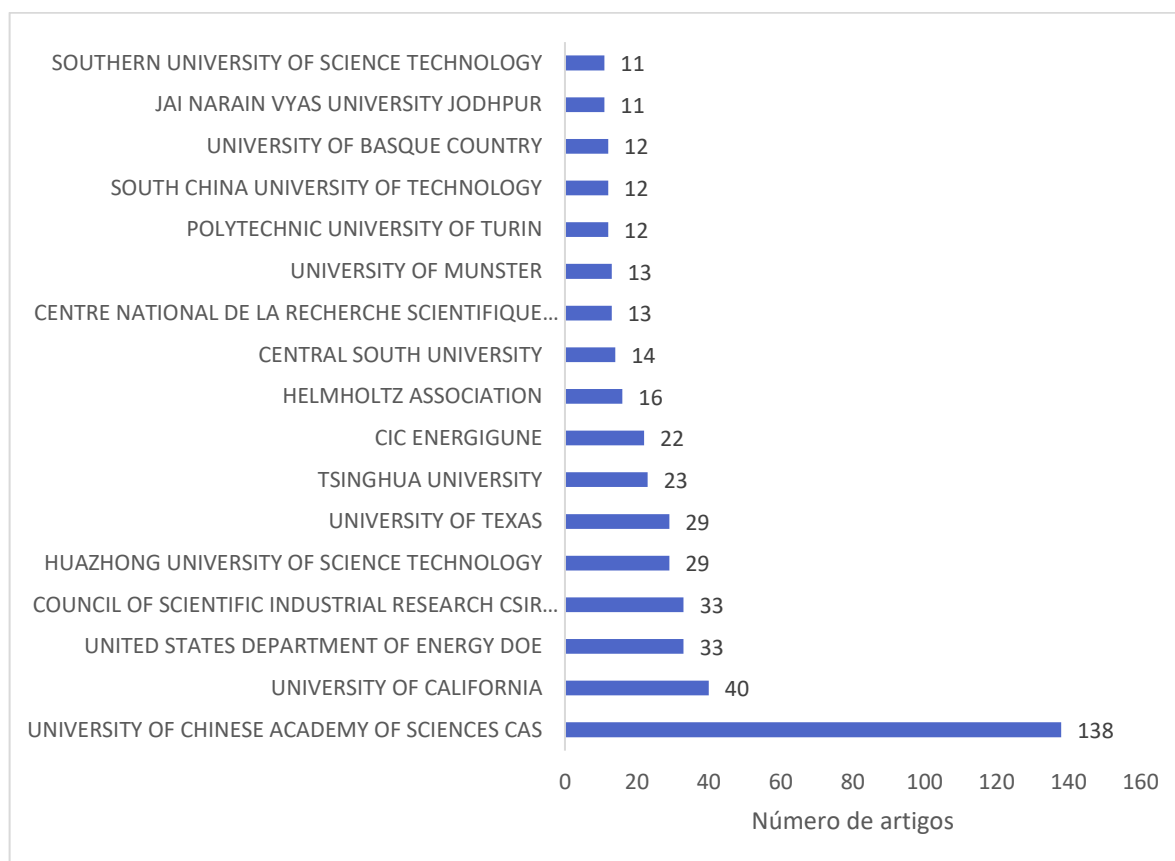


Figura 11. Principais organizações a publicar sobre ESP em BIL (desenvolvimento próprio).

Além da CAS, outras universidades chinesas aparecem na lista, como *Huazhong University of Science Technology*, *Tsinghua University*, *Central South University*, *South China University of Technology* e *Southern University of Science Technology*, com um total de 227 artigos publicados. Os EUA aparecem nas principais posições, com a Universidade da Califórnia, do Texas e o departamento governamental de energia (DOE), embora com um terço, aproximadamente, do número de publicações da China. A Índia é representada pelo *Council of Scientific Industrial Research* (CSIR) e a Universidade de Jodhpur. Também é observada a presença de instituições alemãs, francesas e italianas. A presença de instituições do país Basco pode estar sendo contabilizada como artigos de origem francesa e/ou espanhola nos dados ofertados pelo *Web of Science*. Importante perceber que a maior parte das publicações está associada às universidades.

5.1.2 Análise dos resultados relativos à documentos patentários

Os dados obtidos na plataforma *Derwent Innovation* foram coletados também no dia 26 de fevereiro de 2021, e a base de tempo compreendia todas as publicações referentes ao período de 2011 até a data de coleta. O mesmo conjunto de palavras-chave foi utilizado e com isso se obteve um total de 6.932 patentes que abordam o uso de ESP em BIL com aplicação de PEO ou alternativas ao mesmo. Portanto, não foram limitadas aos ESP de PEO. Os dados necessários foram novamente exportados da plataforma para um arquivo *Excel* e tratados para simplificar a análise. Os resultados são mostrados na Figura 12.

Da Figura 12, embora envolvendo polímeros diferentes de PEO, a evolução dessa tecnologia segue o mesmo padrão que observado em produção de artigos, com um crescimento acelerado a partir de 2017, se mostrando condizente com a tendência já analisada do setor. Pode-se perceber também que entre os anos 2011 e 2017 o crescimento no depósito de patentes é mais estável. Dois fatores podem ser responsáveis por isso: o retardamento do desenvolvimento tecnológico devido a necessidade de maior conhecimento científico ou devido ao período de sigilo do Sistema de Patentes de 18 meses do depósito patentário para depósitos via PCT até publicação (BARBOSA, 2020).

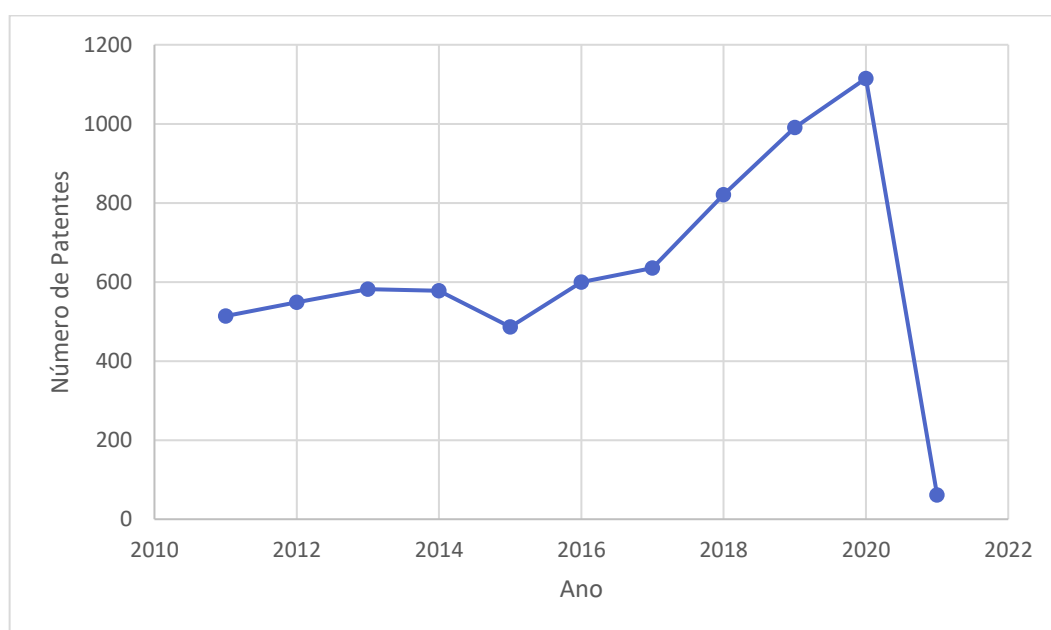


Figura 12. Distribuição do número de depósitos pelo tempo de estudo (desenvolvimento próprio)

Analisando também os depositantes, podemos compreender melhor o perfil das empresas que investem nessa tecnologia e se as tendências do setor podem ser comparadas às observadas para artigos. Na Figura 13, podemos observar a predominância de empresas no domínio da tecnologia, com poucas instituições como as que mais depositam patentes, a chinesa CAS e a britânica University of Central South Essex. Além disso, o ramo automobilístico se mostra o maior interessado na área com 6 empresas do setor, sendo a Honda e Toyota as maiores investidoras dessa tecnologia com 233 e 121 patentes, respectivamente.

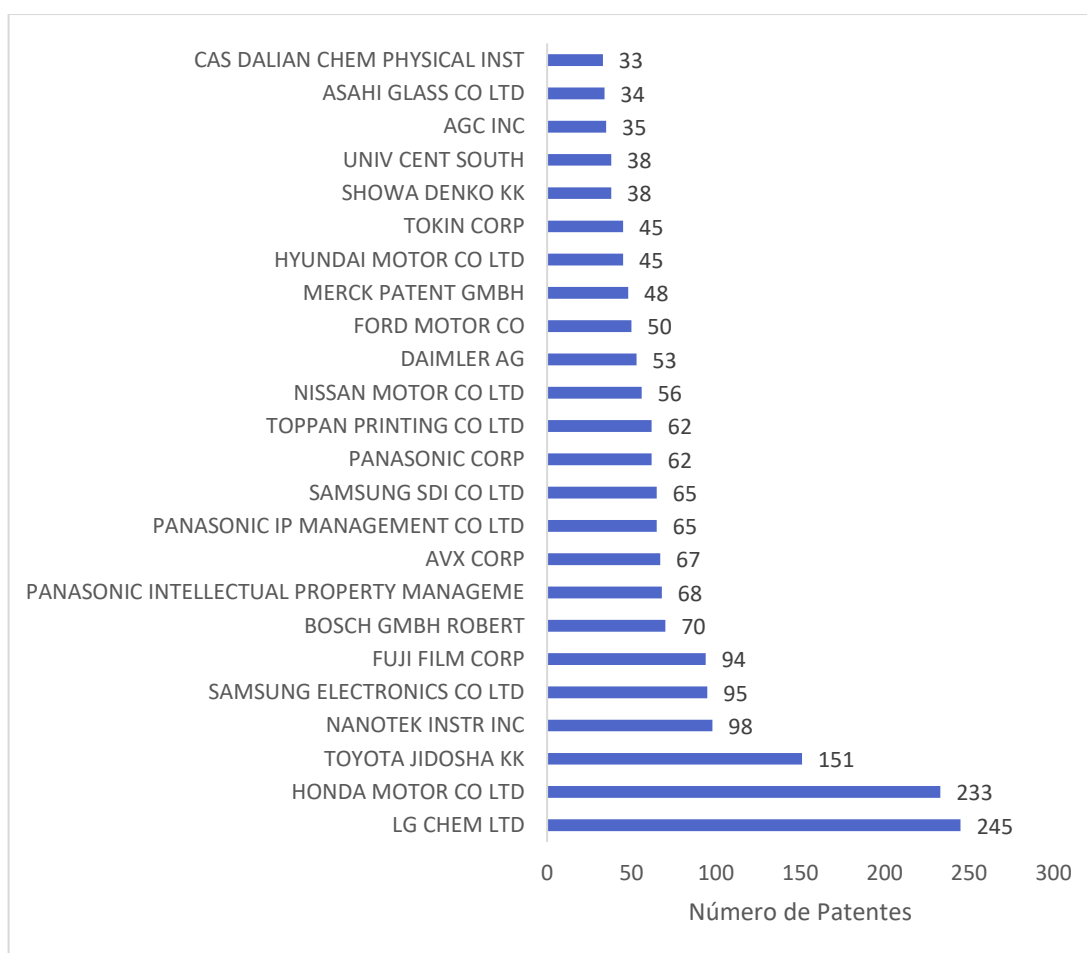


Figura 13. Distribuição de depositantes de patentes sobre ESP para BIL (desenvolvimento próprio)

A LG Chem. LTD apresenta o foco em tecnologia e química, atuando em diversos setores, entre eles o setor de materiais avançados que engloba a divisão de automóveis, *smartphones* e baterias. Além disso, apresenta uma subsidiária com

foco em baterias e um foco explícito em desenvolvimento de baterias para EVs, o que explica seu grande investimento em ESP para BIL.

As empresas do ramo automobilístico estão todas na corrida por liderança no mercado de veículos elétricos, sabendo que os mesmos não apresentam ainda todas as características desejadas pelo mercado para sua ampla comercialização, logo o grande investimento das empresas é condizente. A Honda justifica seus investimentos devido à necessidade de atingir uma sociedade com zero emissão de CO₂. Para isso investe em eletrificação com HEVs, PHEVs e EVs. Surpreende a ausência da Tesla Motors nessa lista.

Outras empresas do ramo de tecnologia aparecem na lista, como Samsung Nanotek Instruments Inc., Fuji Film, Panasonic, Toppan Printing, entre outras, onde o foco do desenvolvimento dessa tecnologia é para eletrônicos. É válido ressaltar que a Panasonic se apresenta com três nomes diferentes que, se somados, ficará em 3º lugar, sobrepondo a Toyota.

Apesar da potência chinesa em desenvolvimento de conhecimento, essa não se mostra no desenvolvimento de artigos. Observa-se que a maioria das empresas é multinacional, de origem principalmente coreana e japonesa. O que demonstra o domínio da tecnologia não está concentrado nem em um país ou em uma única empresa, isso devido ao grande interesse da pela tecnologia e sua necessidade de melhoria para o futuro. Nesse ponto é importante observar que, embora não apareça em número de documentos não patentários, a Coreia do Sul, através de suas empresas está presente entre as maiores detentoras de patentes, o que pode justificar o crescimento econômico do país.

5.1.3 Definição do estado da arte

Como foi discutido, o PEO se mostra o polímero mais vantajoso a ser utilizado na constituição de um ESP devido a sua condutividade elevada quando em estrutura amorfa, boa estabilidade eletroquímica, compatibilidade com materiais orgânicos (ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020). De acordo com a literatura, o mesmo ainda não atingiu os requisitos necessários para sua ampla comercialização, por isso ainda se investe em pesquisa para desenvolver alternativas viáveis para o ESP através da alteração de sua composição ou estrutura.

Um ponto de vista também defendido é a não utilização do PEO, como apontado por Mindemark *et al.* (2018), que acredita existirem alternativas mais efetivas. Todos esses fatores serão discutidos na análise a seguir.

Um dos pontos principais a ser desenvolvido nas propriedades dos ESP é a sua condutividade iônica, que pode ser elevada com a redução ou até supressão da cristalização da cadeia polimérica, permitindo assim maior mobilidade (PATIL *et al.*, 2017). Para isso, alguns métodos de alteração da arquitetura do polímero são utilizados, como *crosslinking*, *hyperbranched*, *copolymerization* e *comb-formation*.

A primeira estrutura de PEO a ter sua condutividade comprovada por Fenton *et al.* (1973) era linear e operava em temperaturas próximas a 80°C, acima da temperatura de fusão do PEO, sofrendo então com a formação de dendritos e condutividade iônica insuficiente (XUE; DAN; XIE, 2015). Sendo esse o impulso inicial para o desenvolvimento de outras técnicas.

As estruturas *comb-like* correspondem a um PEO de cadeia curta ramificado em uma cadeia principal longa que aumenta a resistência mecânica do eletrólito, além de proporcionar maior condutividade iônica quando comparado às estruturas lineares; apesar do número de transferência similar ($<0,5$) (ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020).

O polietilenoglicol metacrilato (PEGMA) corresponde ao polímero de cadeia rígida mais amplamente utilizado nessa técnica devido a produzir um sistema com estrutura amorfa, resistência mecânica adequada e condutividade média de $1,44 \times 10^{-4}$ S/cm a 30 °C, isso caso seja preparado via método casting com lítio bis(trifluorosulfonil)imida (LiTFSI) (ZANG *et al.*, 2014; ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020).

Feng *et al.* (2020) desenvolveu uma ESP combinando a adição de nanotubos de argila com uma estrutura *comb-like* de acrilato de metoxipolietilenoglicol, via polimerização UV *in-situ*, e obteve condutividade de $5,62 \times 10^{-5}$ S/cm em temperatura ambiente; alta estabilidade eletroquímica e térmica; e boa compatibilidade com o lítio metálico; isso é associado à redução da cristalinidade devido a estrutura polimérica escolhida e a dissociação dos sais de lítio facilitada pela estrutura tubular oca. Além disso, no teste com a bateria de Li/eletrólito/LiFePO₄ obteve-se alta capacidade de carga e descarga além de boa performance a temperatura ambiente.

Outros polímeros também são encontrados na literatura e Zhang; Daigle; Zaghib (2020) resumiu em forma de tabela as diferentes estruturas observadas, e que são utilizadas como esqueleto em sistemas *comb-like*, e suas condutividades iônicas. Na lista encontra-se polímeros como o poliepóxido; polisiloxano, polifosfazeno, polimetacrilato, poli(acrilonitrila-butadieno), polinorborneno, poli(hidroxi estireno), poli(éter-cetona), e polietileno co-maléico anidrido, todos com condutividade entre 10^{-5} e 10^{-4} S/cm. Os maiores valores observados, em temperatura ambiente, são do polisiloxano ($>10^{-4}$ S/cm) (OH *et al.*, 2003; ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020) e o polimetacrilato ($1,44 \times 10^{-4}$ S/cm) (WANG *et al.*, 2019; ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020). Em temperaturas elevadas, entre 60-80°C, o polimetacrilato ($7,26 \times 10^{-4}$ S/cm) (WANG *et al.*, 2019; ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020) e o polinorborneno ($> 7 \times 10^{-4}$ S/cm) (ROSENBACH *et al.*, 2019; ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020) se destacam.

Mais recentemente, Guo *et al.* (2017) utilizou da mesma técnica para outros polímeros, o *sulfonates polyether ether ketone* (SPEEK) e polietilenoglicol (PEG), atingindo valores acima de 10^{-5} S/cm em temperatura ambiente. Wang, Zhang, Hou (2017) combinou estruturas *comb-like* e *crosslinked*, com fosfato e polietilenoglicol metil éter, e obteve número de transferência de íons lítio próximo a 1, boa condutividade eletrônica, flexibilidade e estabilidade térmica.

Estruturas *hyperbranched* apresentam estrutura globular, que permite redução da cristalização do PEO e melhoria da sua condutividade iônica e força mecânica (ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020). Hawker *et al.* (1996) realizou a primeira síntese do tipo, ligando o PEO a monômeros AB₂ de 3,5-*dioxybenzoate*, que apresentou boa solubilidade, processabilidade e condutividade iônica de 7×10^{-5} S/cm a 60 °C, com sais de LiClO₄.

Ren *et al.* (2012) estudou a interferência de diferentes tamanhos de ramificações PEO em um sistema com polietilenoglicol metil metacrilato e concluiu que quanto maior o tamanho da cadeia de PEO, melhor a sua condutividade; atingindo um valor máximo no experimento de $0,8 \times 10^{-4}$ S/cm a 25 °C e boa estabilidade térmica.

A inserção de outros componentes no sistema permitiram atingir valores ainda melhor de condutividade, como no caso apresentado por Hou *et al.* (2016), onde se obteve um sistema *hyper-branched* poli(amina-éster) (HBPAE)/HBPAE-g-TiO₂/PEO

que apresentou condutividade 3,2 mS/cm com 15 % m/m TiO₂, sendo 10 vezes melhor que um eletrólito de PEO puro.

Imholt *et al.* (2019) obteve um polímero *hyperbranched polyrotaxanes*, através da combinação de ciclodextrina e PEO, e ramificações enxertadas de policaprolactona o que permitiu atingir valores de condutividade de 0,1 mS/cm a temperatura ambiente e 1 mS/cm a 60 °C, além de atingir estabilidade eletroquímica de até 4,7V. Chen *et al.* (2019), entretanto, sintetizou uma estrutura *hyperbranched* utilizando o PEO como cadeia principal e poliestireno linear como ramificação obteve como resultado condutividade de ~0,1 mS/cm a 60 °C e boa supressão da cristalinidade do PEO.

Seguindo a linha de raciocínio de não utilizar PEO no sistema, a mesma técnica foi utilizada para outros polímeros, como no caso apresentado por Ye *et al.* (2020), que desenvolveu um sistema *hyperbranched* policaprolactona/poliestireno com dopagem por LiTFSI e apresentou condutividade de $1,59 \times 10^{-4}$ S/cm a 80°C, estabilidade eletroquímica maior que 4,6 V e número de transferência de lítio maior que 0,4.

Outra estrutura que se destaca é a *crosslinked* ou reticulada, pois permite suprimir a cristalização do PEO, aumentar sua estabilidade térmica e mecânica e minimizar o crescimento de dendritos de lítio (ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020). Nesse caso a condutividade depende do grau de *crosslinking* e à distância entre os pontos de conexão da rede (GREWAL; TANAKA; KAWAKAMI, 2019; HASAN *et al.*, 2019; ZHANG; DAIGLE; ZAGHIB, 2020).

Sakakibara *et al.* (2019) analisou a influência de diferentes unidades de óxido de etileno (EO) (n=3; n=4; n=6 e n=11) em uma estrutura reticulada de polietilenoglicol dimetileter (PEGMED) com PEO e sais de LiN(SO₂CF₃) e preparadas via iniciação por radical e iniciação por feixe de elétrons. Percebeu-se que a estrutura n=4 com peso molecular 500 de PEGMED apresentava condutividade de $1,24 \times 10^{-4}$ S/cm a 20 °C e 1,97 mS/cm a 80 °C quando produzida por *radical initiator* de peróxido de benzoíla e $2,44 \times 10^{-4}$ S/cm a 20 °C e 3,22 mS/cm a 80°C, e o quanto mais unidades EO melhora a suas propriedades mecânicas a ponto de permitir sua aplicação em BIL.

Nedersted; Jannasch (2019) estudou um sistema matricial de unidades mesogênicas de naftaleno sulfonadas e PEO em diferentes pesos moleculares e observou que com menor peso molecular houve redução da cristalinidade e

aumento da T_g , além de aumentar a coordenação iônica. Em temperaturas entre 80 e 120 °C os condutores apresentaram condutividade entre $1,4 \times 10^{-6}$ e $5,5 \times 10^{-6}$ S/cm, a dopagem com 29 % m/m *triglyme* gerou ligeiro aumento da condutividade; além de concluir que a estrutura proporciona melhor segurança para operações em altas temperaturas (NEDERSTED; JANNASCH, 2019). Porém, essa condutividade é baixa para os padrões de aplicação.

Baroncini *et al.* (2020) produziu um sistema reticulado via polimerização de tioleno com monômeros aromáticos e segmentos de PEO. Esse sistema evita a formação de regiões cristalinas devido à natureza da rede e apresenta condutividade máxima de $7,65 \times 10^{-4}$ S/cm em sistema dopado com 50 mol% de LiPF_6 . Foi observado também que a razão de densidade de rede está diretamente relacionada ao transporte catiônico e consequentemente à T_g (BARONCINI *et al.*, 2020).

Buscando alternativas ao PEO, Liu; Liu (2020) utilizaram uma técnica para desenvolver um sistema reticulado de agarose com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, que apresentou condutividade com até 3 ordens de magnitude maior de ESP de PEO a 25 °C e número de transferência de íons lítio de 0,78 a -20 °C.

Daigle *et al.* (2016) sintetizou um ESP em sistema reticulado de glicidil metacrilato e PEGMA, o mesmo apresentou condutividade de 10^{-5} S/cm a 80 °C e foi estudado em uma bateria LFP/SPE/Li, onde apresentou capacidade máxima de 151 mAh/g a 80 °C, capacidade de 97 % após 80 ciclos e ausência de formação de dendritos de lítio após operação.

Zhang; Daigle; Zaghib (2020) chegou a concluir que, observando apenas a estrutura, matrizes reticuladas com sítios de coordenação de lítio podem prover uma estrutura estável e satisfazer a performance das baterias, na Figura 14, pode-se observar a comparação entre as diferentes estruturas e seus efeitos nas propriedades mecânicas e eletroquímicas. Em 2018, Jiang *et al.* (2018) analisou os mesmos parâmetros, mas acredita que os progressos realizados na área não atingiram ainda os valores necessários para comercialização de BIL.

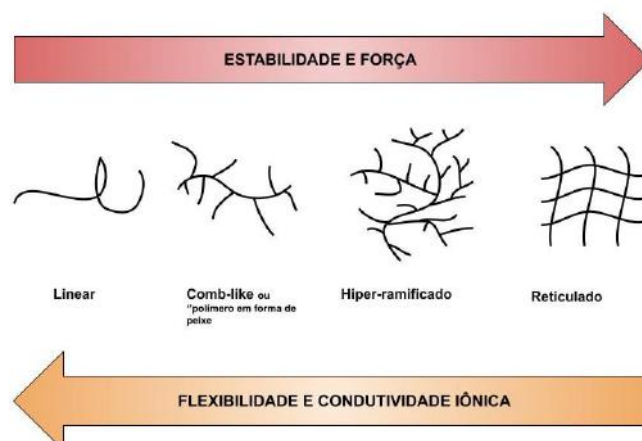


Figura 14: Relação entre estrutura e propriedades do ESP (Adaptado de Zhang; Daigle; Zaghib, 2020).

Outras técnicas também são utilizadas, como as blendas; preenchedores (compósitos); segmentos condutores de íons simples, sais solúveis e adição de plastificantes.

As blendas são amplamente utilizadas para aumentar a condutividade iônica, pois permite suprimir a cristalização e alterar a temperatura de transição vítrea do PEO (JIANG *et al.* 2018) ampliando a faixa de temperatura de comportamento viscoelástico do PEO. Além disso, esses sistemas permitem moldagem das propriedades físicas e mecânicas também através da variação da composição dos componentes (ARYA; SHARMA, 2019).

A forma mais simples e eficiente de obtenção de blendas é através da dessolvatação de dois polímeros de peso molecular elevado em solvente, sendo um polímero semicristalino e outro amorfo, que apresentem boa compatibilidade com o sal que favorecerá a migração iônica (ARYA; SHARMA, 2019).

Xue; Dan; Xie (2015) apresentou em uma tabela diferentes matrizes poliméricas, seus sais e a condutividade iônica apresentada por ele. Dentre elas, uma se destaca pela condutividade elevada em temperatura ambiente, que é a matriz PEO/PVDF-TrFE em sal de LiClO_4 , que apresentou $7,0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ de condutividade (FAN *et al.*, 2002; XUE; DAN; XIE, 2015).

Tao *et al.* (2017) produziu uma blenda de PEO, poliuretano termoplástico (PUT) e LiTFSI e percebeu que a adição do polímero termoplástico permitiu redução da cristalinidade; melhor dissolução dos sais de lítio na matriz polimérica; melhoria das propriedades mecânicas e eletroquímicas; condutividade de $5,3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ e

estabilidade eletroquímica acima de 5V a 60 °C, para proporção PUT/PEO de 1:3. Além disso, as baterias produzidas com esse eletrólito apresentam capacidade de descarga de 140 e 154 mAh/g em abaixo de 60 °C e a 80 °C, respectivamente; e estabilidade de aproximadamente 96 e 94 % após 100 ciclos de carga e descarga e temperatura abaixo de 60 °C a 80 °C, respectivamente.

A blenda polimérica de PEO/polivinilpirrolidona/LiNO₃ desenvolvida por Jinisha *et al.* (2017) por método *casting* apresentou estabilidade térmica em valores acima de 400 °C, condutividade iônica de 1,13 mS/cm em temperatura ambiente, número de transferência de íons lítio de 0,332 e, quando aplicado em circuito de 3,6V, apresenta boa atividade eletroquímica. Jinisha *et al.* (2018) estudou uma ESP produzida através da blenda entre PEO e polivinil álcool, com adição de LiClO₄, que apresentou condutividade iônica na ordem de 10⁻³ S/cm.

Zhu *et al.* (2020) comprovou que ao utilizar de uma blenda contendo PEO e polipropileno carbonatado (PPC) tem-se redução da cristalinidade, aumento da condutividade para valores de 2,04 x 10⁻⁵ S/cm a 25 °C e 2,82 x 10⁻⁴ S/cm a 60°C, aumento da janela de estabilidade eletroquímica de 4,25 V para 4,9 V além de melhoria da interface anodo-eletrólito.

Li *et al.* (2018) desenvolveu uma blenda de poli(metil-hidrogênio)siloxano (PMHS), que apresenta baixa T_g e boa flexibilidade, PEO e obteve valores excepcionais de condutividade (2,0 x 10⁻² S/cm a 80 °C) e janela eletroquímica de 5,2V; além de elevada flexibilidade e estabilidade térmica.

Caradant *et al.* (2020) combinou alta condutividade, estabilidade e flexibilidade através de uma blenda polimérica de PEO e borracha de nitrilo butadieno hidrogenado, além do sal LiTFSI, que foi comprovada com a redução da cristalinidade e temperatura de fusão, quando comparado a sistemas PEO/LiTFSI, e condutividade de 1,18 x 10⁻⁴ S/cm a 40 °C.

Li *et al.* (2020) utilizou do método de blenda para obter uma ESP formada por PVDF-HFP e PEO por método de *casting* e analisou esse sistema via microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (*field emission scanning electron microscopy* - FESEM); difração de raio-x e calorimetria exploratória diferencial. Com isso, percebeu uma redução acentuada da cristalinidade quando comparado ao sistema apenas com PEO, devido ao PVDF-HFP desorganizar a estrutura cristalina do PEO e com isso aumentar a proporção amorfa, e, consequentemente, melhorando a migração de íons lítio pelo eletrólito. O sistema também foi analisado

em uma bateria $\text{LiFePO}_4/\text{ESP}/\text{Li}$ e sua capacidade de descarga é 131 mAh/g a 60 °C e a após 100 ciclos o valor se mantém próximo a 110,5 mAh/g.

A adição de aditivos inorgânicos tende a melhorar a interface entre o eletrólito polimérico e o eletrodo e podem ser separados em categorias, em relação a condução ou não de íons lítio (JIANG *et al.*, 2018). O método mais amplamente utilizado é através formulação de nanocompósitos poliméricos, eletrólitos poliméricos compósitos. As nanopartículas permitem, além da melhoria da condutividade e propriedades mecânicas, a melhoria das propriedades físicas dos ESP, atuando como um plastificante sólido, eles devem apresentar alta polaridade, baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição, ser seguro, não tóxico, inerte aos componentes da célula e apresentar alta constante dielétrica para melhor dissociação dos sais (ARYA; SHARMA, 2017).

Shen *et al.* (2020) desenvolveu um sistema a partir de PEO e adicionou nanopartículas ativas derivadas de sílica mesoporosa e líquido iônico com Li^+ encapsulado na estrutura; o que permitiu redução de cristalinidade de 30 %, condutividade iônica de $4,3 \times 10^{-4}$ S/cm a 60 °C e força mecânica de 1,28 MPa.

Li *et al.* (2020) utilizou de nanofolhas de MnO_2 em um eletrólito de PEO que levou a maior número de transferência de íons lítio (0,378); condutividade 1,5 vezes maior a 60 °C; isso porque a ligação entre o complexo PEO/Li^+ é fraca, o que permite simples migração do Li^+ pelas nanofolhas.

Banitaba *et al.* (2021) desenvolveu ESP livre de solventes utilizando as técnicas de eletrofiação e *casting*, que permitiu a variação de espessura do eletrólito e de sua densidade superficial, além da variação dos diâmetros das nanofibras utilizadas. Os resultados obtidos mostraram que a fibras mais finas permitiram diminuir a cristalinidade e melhorar a disponibilidade de íons lítio, enquanto o aumento da espessura permitiu redução dos íons disponíveis e da fase amorfa. Comparando a condutividade iônica entre membranas nanofibrosas e membranas obtidas via *casting*, concluíram que as primeiras apresentaram valores maiores (0,062 – 0,172 mS/cm) do que as outras (0,006-0,008 mS/cm); demonstrando o potencial da técnica para produção de ESP.

Hu *et al.* (2021) produziu um sistema compósito utilizando nanotubos de sílica vazios com PEO e sal LiTFSI, atingindo valores de condutividade iônica de $4,35 \times 10^{-4}$ S/cm para os nanotubos mais longos (270 nm) a 30 °C, e quanto comparado ao sistema PEO/LiTFSI e $\text{PEO}/\text{LiTFSI}/\text{nanopartículas de sílica}$, se percebe pela sua

condutividade iônica ($6,13 \times 10^{-8}$ S/cm e $1,07 \times 10^{-6}$ S/cm, respectivamente) que as estruturas tubulares tornam o transporte de íons mais eficiente e com isso melhoram as propriedades do eletrólito.

Huang *et al.* (2020) conseguiu valores de condutividade de 10^{-4} S/cm a 30 °C, número de transferência de íons lítio de 0,37 e janela eletroquímica de 5,2 V ao utilizar uma matriz compósita de PEO e partículas cerâmicas de $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

Gao *et al.* (2020) de forma inovadora utilizou de uma microfibras de poliamida 6 e PEO através do método *hot pressing*, técnica para obter pellets densos, a qual envolve a aplicação simultânea de calor e pressão. Percebeu que a adição dessa fibra permite a redução da cristalinidade e do crescimento de dendritos de lítio, melhoria da migração de íons lítio e estabilidade eletroquímica, aumento da força mecânica e flexibilidade. O que indica a possibilidade de inserção de um produto já produzido em larga escala em ESP, que facilitaria seu processo produtivo.

Liu *et al.* (2020) desenvolveu um ESP compósito de estrutura 2D (segundo o comitê técnico da ISO, TC 229) de nanofibra de aramida preenchida com PEO-LiTFSI. O design permitiu melhoria da condutividade iônica; da estabilidade térmica e eletroquímica; da estabilidade da interface, que permite redução da formação de dendritos de lítio; além de melhora da performance da BIL que a utiliza.

Yu *et al.* (2019) sabendo as desvantagens apresentadas pelos sistemas com PEO, buscou a utilização de nanofibras de SiO_2 , obtidas via sol-gel por eletrofiação, em um sistema com PEO e dopagem com Li_2SO_4 . O eletrólito obtido apresentou condutividade de $1,3 \times 10^{-4}$ S/cm a 60 °C, sendo 4,9 vezes maior que o sistema não dopado, além de boa estabilidade eletroquímica. Sua aplicação em baterias teve ciclos estáveis de alta capacidade, acima de 80 mAh/g, 50 ciclos de carga e descarga a 60 °C. As propriedades melhoradas do sistema são associadas a dopagem, pois a mesma permite melhoria da condutividade das nanofibras e melhor contato de interface entre SiO_2 e PEO.

Dai *et al.* (2019) buscou uma inspiração natural para composição de seu eletrólito polimérico compósito, isso porque utilizou de uma meso estrutura alinhada de madeira, via *top-down*, e a ela incorporou PEO; resultando em um eletrólito de condutividade $1,8 \times 10^{-4}$ S/cm a temperatura ambiente e boa flexibilidade mecânica, devido a integração entre os dois apresentarem boa sinergia.

Zhang *et al.* (2019) estudou diferentes tipos de nanoestruturas de BaTiO₃ em uma ESP de PEO, sendo essas nanofios, nanocubos e nanoesferas; obtendo todas via método de *casting*. Foi observado que as diferentes estruturas influenciam na condutividade e janela de estabilidade eletroquímica, sendo as nanoesferas as que apresentarem melhor condutividade iônica, de $1,8 \times 10^{-5}$ S/cm e $1,6 \times 10^{-3}$ S/cm a 25 e 80 °C, respectivamente. Além disso, quando aplicadas em uma bateria LiFePO₄/ESP/Li apresentaram alta capacidade de descarga, 135,6mAh/g, que se manteve 97,5 % igual após 50 ciclos a 80 °C. A vantagem das nanoesferas é justificada devido a sua alta área superficial, que as tornam nano preenchedores excelentes para ESP.

Liu *et al.* (2018) utilizou nanoesferas de polímero orgânico mesoporoso (MOP) no preparo de ESP de PEO, que se mostrou mais robusto, capaz de bloquear a formação de dendritos de lítio, apresentou boa estabilidade térmica acima de 270°C e condutividade iônica de $4,4 \times 10^{-4}$ S/cm a 63 °C.

Lun *et al.* (2018) produziu um eletrólito compósito contendo nanotubos de Haloisita ao PVDF. A haloisita é uma das argilomineirais do grupo da caulinita natural. Na proporção de 5 % m/m de nanotubos, o eletrólito apresentou condutividade de $3,5 \times 10^{-4}$ S/cm a 30 °C, sendo esse valor 10 vezes maior que o eletrólito sem adição de nanotubos; esse aumento da condutividade é atribuído a alta área superficial, que é negativamente carregada, dos nanotubos de haloisita.

Polu, Rhee (2015) desenvolveram e analisaram o sistema nanocompósito produzido com PEO e silsesquioxano-polietilenoglicol oligomérico poliédrico (PUSS-PEG) e complexado com LiTFSI e concluíram que o sistema apresenta condutividade máxima de $5,05 \times 10^{-5}$ S/cm quando apresenta 30 % m/m PUSS-PEG e redução da cristalinidade com a adição do mesmo.

Vignarooban *et al.* (2014) buscaram aumentar a condutividade iônica do sistema PEO-LiTF com a adição de *nanofillers* de TiO₂; percebendo que a incorporação de 10 % m/m de óxido levou ao máximo de condutividade ($4,9 \times 10^{-5}$ S/cm a 30°C). Outra adição feita ao sistema permitiu valores ainda melhores de condutividade, o plastificante EC em 50 % m/m a levou a $1,6 \times 10^{-4}$ S/cm. Além disso, ambos permitem a redução de cristalinidade e melhoria da flexibilidade do ESP.

Os plastificantes como carbonato de etileno (EC) e PEG são eficientes na melhoria da condutividade iônica devido ao seu baixo peso molecular, que

adicionam flexibilidade a matriz polimérica. O plastificante apresenta facilidade em penetrar entre as cadeias poliméricas devido ao seu tamanho reduzido, rearranjando a estrutura da cadeia e liberando volume para transporte de íons e reduzindo a Tg. Essas alterações nas propriedades da estrutura permitem a melhoria da condutividade do ESP (ARYA; SHARMA, 2017)

Os plastificantes são divididos entre ativos e passivos, sendo os passivos capazes de oferecer novos caminhos para a condução de íons no eletrólito, melhorando assim a migração iônica; enquanto ativos dão suporte no transporte iônico e aumentam o número de sítios de condução (ARYA; SHARMA, 2017). As principais características necessárias em um composto para atuar como plastificante é baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição, elevada constante dielétrica, baixa viscosidade, inerte aos eletrodos; além de não ser tóxico, ser econômica e acessivelmente viável (ARYA; SHARMA, 2017).

As melhores alternativas de plastificantes são aqueles de constante dielétrica alta e baixa viscosidade (ARYA; SHARMA, 2017).

Deb; Bose; Bhattacharya (2020) adicionaram ao PEO um líquido iônico imidazólio baseado em um nanofluido iônico, como plastificante e doparam com LiTFSI e perceberam que na quantidade de 30 % m/m do líquido iônico a condutividade atinge valores de 6,33 mS/cm e o número de transferência de íons lítio 0,47.

Lyu; He; Liu (2020) utilizaram de nanopartículas de SiO₂ e plastificante succinonitrila (SN) em uma matriz PEO para melhoria da sua cristalinidade. O polímero compósito obtido de PEO-LiTFSI-SiO₂-SN foi preparado via *casting* e seu valor máximo de condutividade foi atingido a 60 °C, sendo $3,3 \times 10^{-4}$ S/cm.

Arya; Sharma (2019) através da análise realizada conclui que a adição de sal nas matrizes poliméricas tem efeito benéfico sobre propriedades eletroquímicas atingindo valores ideais para comercialização, mas mantendo estabilidade térmica e mecânicas inadequadas.

Sais devem apresentar íons livres disponíveis, alta condutividade iônica e mobilidade, alta janela de estabilidade eletroquímica, ânions de raio iônico alto e cátions de raio iônico baixo, além de alta estabilidade térmica e eletroquímica, número de transferência de íons e ser inerte em relação aos outros componentes da célula (ARYA; SHARMA, 2017). O tamanho do ânion é relevante, pois facilita a dissociação do cátion na matriz polimérica e seu tamanho reduzido apresenta

facilidade em andar pela cadeia (XUE; HE; XIE, 2015). Essa técnica é normalmente utilizada em combinação com outras técnicas e pode ser observada em quase todos os exemplos dados no texto.

Os sais tradicionalmente utilizados são o LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 e LiBF_4 . Em função da concentração do sal pode haver alteração da cristalinidade e da condutividade do sistema, como mostrado por Rocco, Carias e Pereira (2010) para um sistema de blendas ternário com PEO. Os sais perfluoralcali sulfonados vem se destacando, como o lítio trifluorometanosulfonado (LiTf), lítio bis(trifluorosulfonil)imida (LiTFSI), lítio bis(trifluorometanosulfonimida) (LiBETI) e lítio bis(fluorosulfonil)imida (LiFSI) por apresentarem as características anteriormente mencionadas (XUE; HE; XIE, 2015).

A última técnica abordada é a *polymeric single ion conductor*, onde a ligação covalente do ânion na cadeia polimérica elimina a polarização reversa e natural de células eletroquímicas, oriunda do potencial elétrico aplicado. A imobilização do ânion permite a ESP atingir valores altos de número de transferência de íons lítio e aumenta a voltagem de operação (JIANG *et al.*, 2018).

Zhang *et al.* (2018) desenvolveu e aprimorou um sistema litiado polivinílico formaldeído *single-ion conductor* que atingiu valores de condutividade na magnitude de 10^{-4} S/cm e número de transferência 0,81 e janela eletroquímica $>5\text{V}$. Tudo através da purificação da matriz polimérica, para eliminação de impurezas.

Li *et al.* (2019) desenvolveu o primeiro exemplar de um polímero altamente condutor de íons lítio contendo poli(perfluoro alquil sulfonil diimida), LiPFSDI , e sua blenda com PEO permitiu atingir valores de condutividade iônica de $2,24 \times 10^{-4}$ S/cm a 80°C e estabilidade eletroquímica de até 6 V.

Um ponto interessante a ser ressaltado é a combinação das diversas metodologias na busca de um eletrólito de alta eficiência. Tu *et al.* (2020) obteve através de uma blenda entre PPC e PEO com a inserção do preenchedor litiado $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_1\text{Ta}_0\text{O}_{12}$ (LLZTO), diminuição da cristalinidade do eletrólito e condutividade a temperatura ambiente de $1,14 \times 10^{-4}$ S/cm quando LLZTO está presente em 30 % m/m para razão 1:1, PCC:PEO, além de boa janela de estabilidade eletroquímica (4,7V).

Outro sistema do tipo corresponde a blenda entre PEO e PMMA, com dopagem por trifluorometanosulfonato de lítio (LiCF_3SO_3); EC como plastificante; e SiO_2 como preenchedor inorgânico (YAP; YOU; TEO, 2019). A condutividade está

diretamente relacionada à quantidade de PMMA adicionado, sendo $2,6 \times 10^{-4}$ S/cm com 5 % m/m de PMMA, enquanto acima de 20 % m/m a condutividade fica entre $10^{-7} - 10^{-6}$ S/cm.

Al-Salih *et al.* (2020) desenvolveu um eletrólito sólido compósito quaternário , combinando $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; PEO:LiTFSI e SN como plastificante. A combinação das características de alta condutividade do material cerâmico, flexibilidade do polímero e o plastificante permitiu atingir alta condutividade iônica, sendo seu valor ótimo maior que 10^{-3} S/cm a 55 °C; e boas propriedades mecânicas, como resistência a tração de 16,1 MPa.

Dhatarwal, Sengwa, Choudhary (2017) utilizaram a montmorillonita (MMT) como nanoplaquetas de argila em uma matriz formada pela blenda entre PEO e poli(metil metacrilato) com LiBF_4 . No preparo foram utilizadas 1,3 e 5 % m/m de MMT e 13,3 % m/m de LiBF_4 . Via análise de DRX, conclui-se que ocorre uma redução da cristalinidade do sistema, que se mostra predominantemente amorfo, e intercalação da MMT. A análise da condutividade da mesma mostra aumento com a adição da MMT em uma ordem de magnitude em temperatura ambiente.

Mindemark *et al.* (2018) acreditam que o PEO, apesar de ser amplamente estudado e apresentar propriedades como baixa T_g e boa complexação de sais de lítio que o valorizam, ainda não alcançou propriedades desejadas. Esses autores comparam a condutividade em diferentes matrizes poliméricas com e sem PEO e concluem que o ESP a partir de PEO apresentam condutividades medianas em temperaturas elevadas e condutividades baixas em temperatura ambiente, além de número de transferência de íons lítio baixos. Sugerem que materiais tais como policarbonatos, poliésteres, polinitrilas, polialcoois e poliaminas apresentam propriedades distintas aos poliéteres e com isso podem resolver os problemas fundamentais apresentados pelos ESP de PEO como, por exemplo, a complexação de íons lítio que é menos intensa em muitos desses polímeros e com isso poderia permitir transporte de íons através de mecanismos alternativos. Sugerem que a utilização de PEO não se mostra descartada, na verdade sua copolimerização pode ser de grande ajuda em matrizes que necessitam de melhorias nas características em que ele se destaca.

Embora Mindemark *et al.* (2018) acreditem que não se possa alcançar condutividades maiores com PEO, o eletrólito sólido baseado na blenda polimérica

ternária e LiClO_4 desenvolvido por Rocco, Carias e Pereira (2010), formado por poli(óxido de etileno), PEO, poli(bisfenol A-co-epicloridrina), PBE e poli(vinil etil éter) apresentou para a mistura ternária 60/25/15 (PEO/PBE/PVEE) e 20 % m/m de LiClO_4 valores de condutividade de cerca de $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à temperatura ambiente e $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 80 °C, que estão entre os valores de condutividade mais elevados citados na literatura para sistemas de eletrólito polímero / Li^+ . Essa alta condutividade foi atribuída à baixa cristalinidade da matriz, que induz alta mobilidade da cadeia, aliada à presença de um grande número de sítios básicos de Lewis, principalmente átomos de oxigênio. Adicionalmente, esse mesmo eletrólito mostrou diminuição de cristalinidade para essa composição, em função da concentração de LiClO_4 .

5.1.4 Conclusão de eletrólitos sólidos de PEO

Pode-se concluir pelo analisado que a ciência caminha em direção à produção de ESP para BIL de alta eficiência. Nas pesquisas percebe-se que o mais promissor é a combinação das diferentes metodologias e materiais.

A formulação de blendas poliméricas, materiais compósitos, sais complexos com as matrizes poliméricas atuando apenas como material hospedeiro e não tomando parte do processo de condução, diferentes nanoestruturas utilizadas, plastificantes e combinações entre essas abordagens, foram encontradas. Adiciona-se a busca por novos polímeros e modificações de diferentes polímeros com fragmentos de PEO em busca por alternativas ao PEO, que permitam aumentar os valores de condução. Ainda não se obteve um sistema que se destaque de qualquer outro como o Nafion para CaC , para permitir a produção em escala de baterias totalmente sólidas, logo a intensidade das pesquisas na área é alta e a variedade de opções também. Entretanto, apesar da massa do Li^+ ser pequena, a diferença entre ele e o H^+ é grande, e a condução protônica certamente envolve uma energia de ativação para o deslocamento iônico consideravelmente maior do que ocorre nos ESP para células a combustível com o transporte protônico.

5.2 Células a combustível

5.2.1 Análise dos resultados relativos à documentos não patentários

Na Figura 15 são apresentados os resultados obtidos para os tipos de documentos encontrados na pesquisa para documentos não patentários em membranas poliméricas de condução protônica para a PEMFC, no período de 2011 até o dia 25 de fevereiro de 2021. O WoS retornou um total de 504 documentos que correspondem às palavras-chave definidas, das quais 488 correspondem a artigos. Os dados ofertados pela plataforma foram, novamente, exportados para uma planilha *Excel* para melhor análise dos resultados.

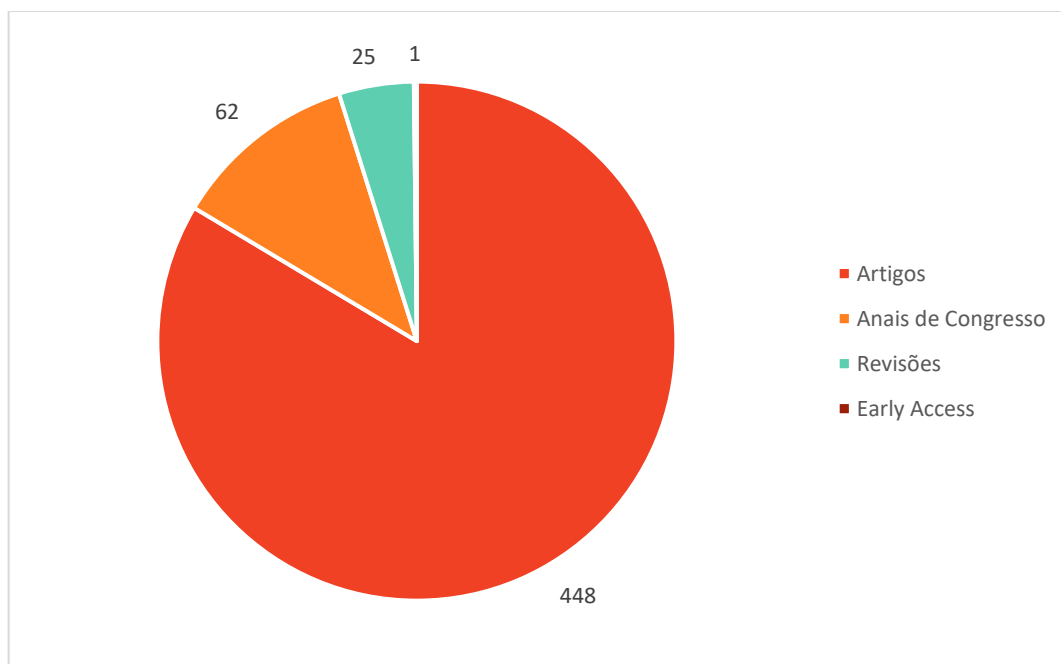


Figura 15: Tipos de documentos relativos a membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio)

No período estudado, o desenvolvimento de conhecimento se mostrou mais estável, o que pode ser observado na Figura 16. Apesar de ser uma tecnologia promissora, ainda é relativamente recente e, diferentemente das BIL, apresenta maior dependência de outros fatores, como por exemplo, de tecnologias paralelas de armazenamento e transporte de hidrogênio. O hidrogênio pode ser produzido da reforma catalítica do biocombustível e por eletrólise da H_2O . A produção por eletrólise é esperada, por ser limpa e compatível com tecnologias de energia

distribuídas sustentáveis. Entretanto, tecnologias de armazenamento sob altas pressões do H_2 gasoso ou a sua adsorção em materiais nanoestruturados para liberação controlada nos veículos ainda estão em desenvolvimento.

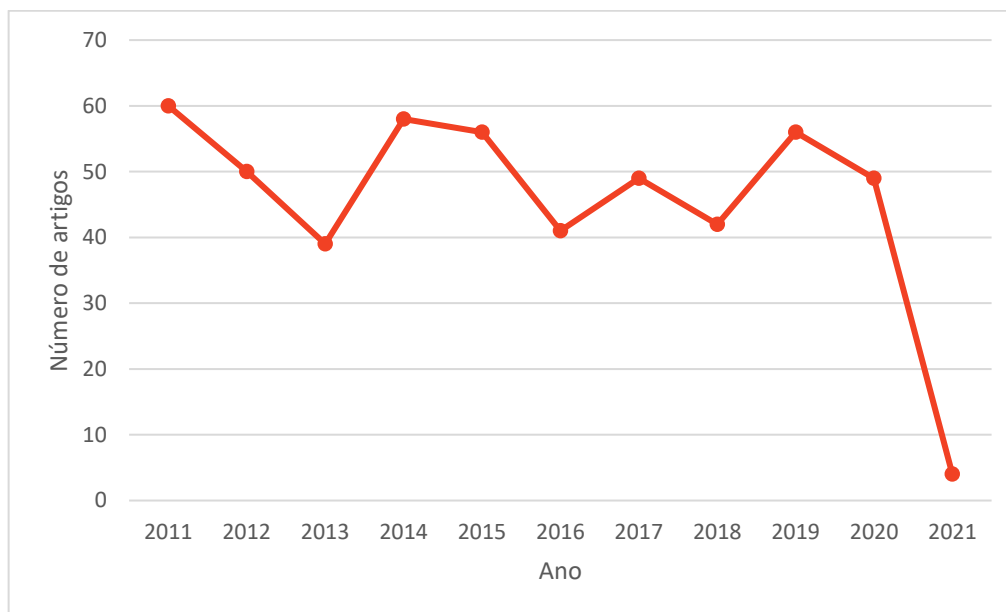


Figura 16: Número de artigos publicados por ano sobre membranas condutoras protônicas. (desenvolvimento próprio)

5.2.1.1 Países que mais publicam na área e motivações

Em relação à localidade onde essa tecnologia vem sendo mais intensamente desenvolvida, a Figura 17 mostra que, apesar das potências chinesa e americana, a Coreia do Sul vem desenvolvendo mais intensamente estudos nesse tema, com 133 artigos produzidos, sendo apenas 37 desses em parcerias com outros países. Países que publicaram menos que 10 artigos são: Tailândia (9); Brasil e México (8); Indonésia (7); Grécia (6); Rússia (5); Egito e Singapura (4). Observa-se que o conhecimento e desenvolvimento de eletrólitos poliméricos, tanto para CaC quanto para BIL, estão concentrados nos mesmos países.

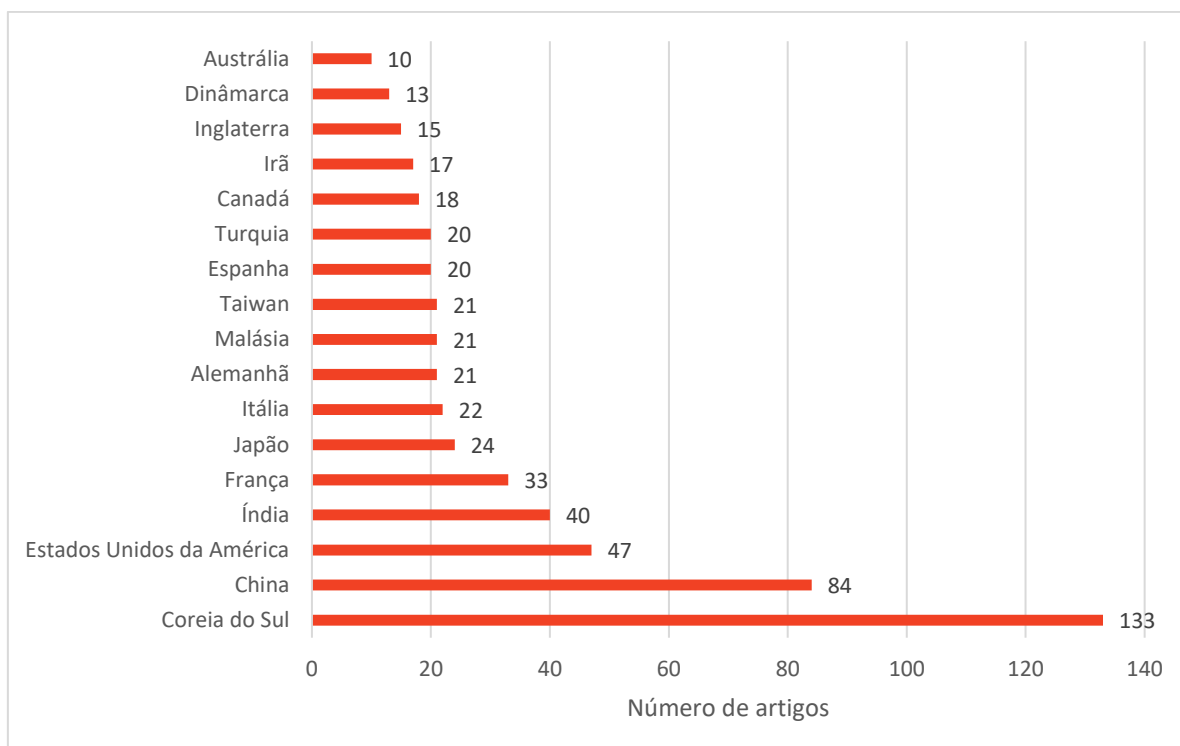


Figura 17: Países que publicaram 10 ou mais artigos sobre membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio)

A adoção de CaC a hidrogênio na economia é impulsionada pelo *International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy* (IPHE), que busca a transição energética para fontes limpas e eficientes através do hidrogênio e CaC em diferentes aplicações e setores, priorizando a troca de informações, auxílio no P&D de governos e colaborações para atingir seu objetivo, que é ter de forma global um total de 5 milhões de FCEVs; 43,3 mil ônibus a CaC; 33,5 mil caminhões a CaC e 3,0 mil estações de abastecimento de hidrogênio; até 2040. Atualmente é formado por 19 países e a União Europeia, que são Austrália, Chile, Reino Unido, China, Japão, Rússia, EUA, Brasil, Coreia do Sul, África do Sul, Canadá, Índia e, dentre os países da UE, destacam-se França, Itália e Alemanha. Dentre os países parte do IPHE, oito deles estão no topo dos que mais publicam na área e outros quatro aparecem na lista.

O destaque da Coreia do Sul no setor pode ser observado também pelo número de FCEVs (10,041) e ônibus (27), sendo o país com maior número de unidades dentre todos do IPHE. Planeja-se atingir um total de 81 mil até 2022 e 2,9 milhões até 2040 de FCEVS e 40 mil ônibus até 2040.

As iniciativas mais recentes do governo da Coreia do Sul comprovam o interesse do mesmo em desenvolver e aplicar essa tecnologia, dentre elas estão a implementação do *Hydrogen Economy Law*, que controla as políticas de economia de hidrogênio no país e os objetivos a serem atingidos no futuro. A proposta de lei *Hydrogen City Construction and Management* busca suporte financeiro para projetos de cidades abastecidas por hidrogênio, e o *Future Mobility Market Strategy*, traz os planos sobre mobilidade urbana para o futuro do país e a busca por uma sociedade e indústria de maior consciência ambiental. Um projeto de P&D para produção e armazenamento de hidrogênio verde com financiamento de US\$ 12 milhões vem também sendo desenvolvido com um sistema 3 MW de eletrólise, 600 kg de hidrogênio, 2 MWh de armazenamento de energia em baterias e diversas instalações como estações de abastecimento de hidrogênio (International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy, 2020).

5.2.1.2 Instituições que mais publicam na área

A Figura 18 mostra as instituições que mais publicaram artigos na área. Observa-se o condizente destaque às instituições da Coreia do Sul com um total de 6, sendo essas a *Konkuk University*, *Korea Institute of Science Technology* (KIST), *Korea University*, *Korea Research Institute of Chemical Technology* (KRICT), *Yonsei University* e *Hanyang University*; que somam um total de 92 artigos. Visando melhor compreensão dos dados, departamentos do mesmo instituto foram agrupados, além disso são apresentadas apenas as instituições com mais de 7 artigos.

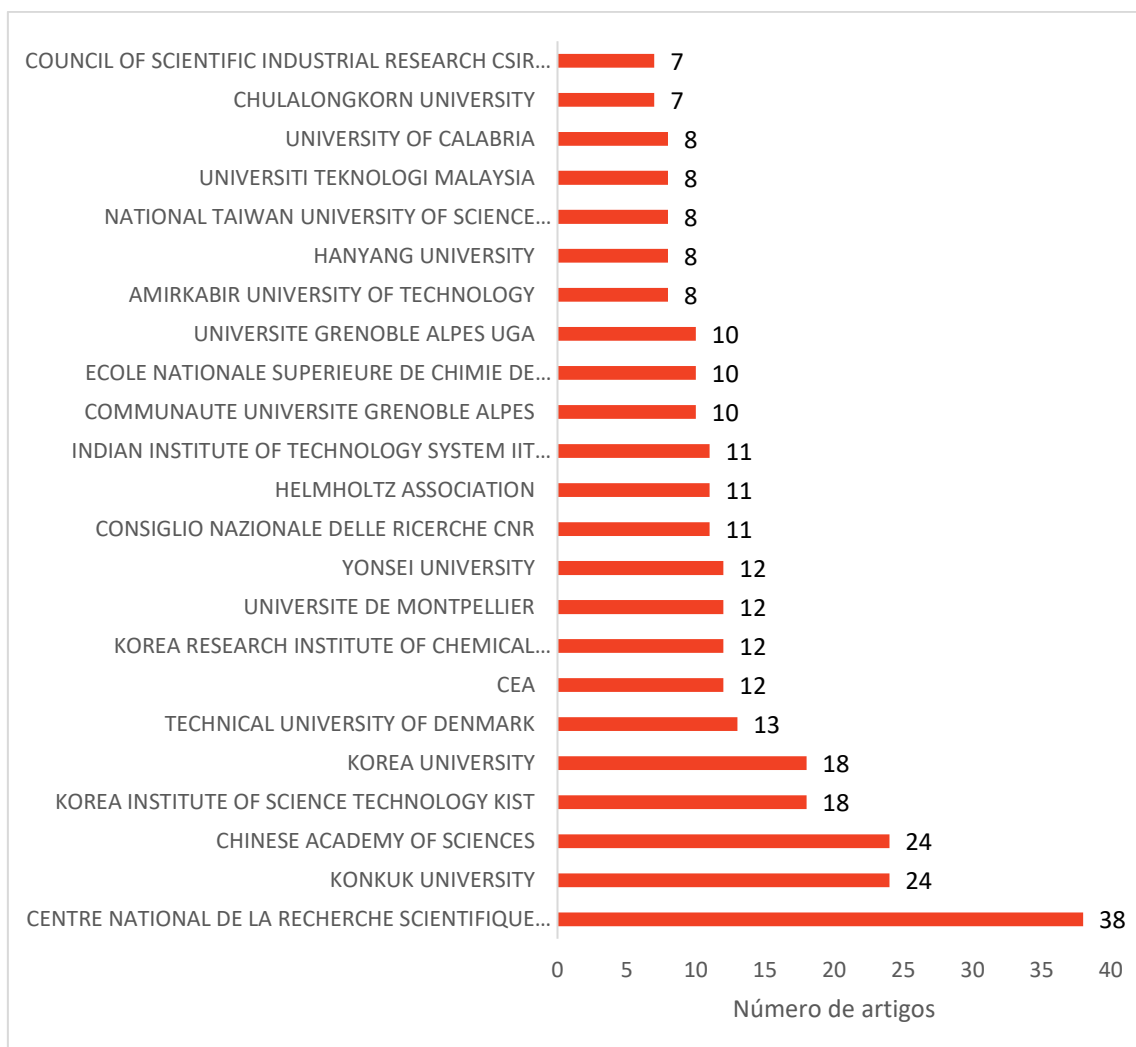


Figura 18: Organizações consolidadas que mais publicaram sobre membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio)

O segundo maior destaque se dá para instituições francesas, com um total de cinco, a *Centre National de La Recherche Scientifique (CNRS)*, *Universite de Montpellier*, *Communaute Universite Grenoble Alpes*, *Ecole Nationale Superfiure de Chimie de Montpellier* e *Universite Grenoble Alpes (UGA)*. Apesar de China e Estados Unidos estarem no topo de número de publicações, eles apresentam uma e zero instituições no top 24 que mais publicam, respectivamente. Provavelmente, pelo número de publicações estarem distribuídas em muitas instituições e não aparecerem nessa listagem as instituições com no mínimo 7 publicações. Outras instituições de países como Dinamarca, Itália, Índia, Irã, Malásia e Tailândia aparecem.

5.2.2 Análise dos resultados relativos à documentos patentários

Os dados coletados na plataforma DI foram obtidos no dia 25 de fevereiro de 2021 e exportados para uma planilha *Excel* para análise dos resultados. De acordo com as palavras-chave utilizadas, foram obtidas um total de 3.007 patentes publicadas sobre ESP para CaC de 2011 até a data de coleta de dados.

Em relação ao desenvolvimento da tecnologia, Figura 19, pode-se perceber uma crescente desenvolvimento a partir do ano 2016, chegando ao seu máximo em 2018 com 420 patentes. É válido ressaltar, assim como em BIL, que devido ao sigilo de 18 meses do Sistema de Patentes, algumas patentes não são contabilizadas. Se comparado à evolução de publicações de artigos, observam-se números próximos até meados da década, mas não o mesmo padrão na outra metade. Quando comparado a produção de patentes para BIL pode-se observar a mesma tendência, mas com crescimento menor.

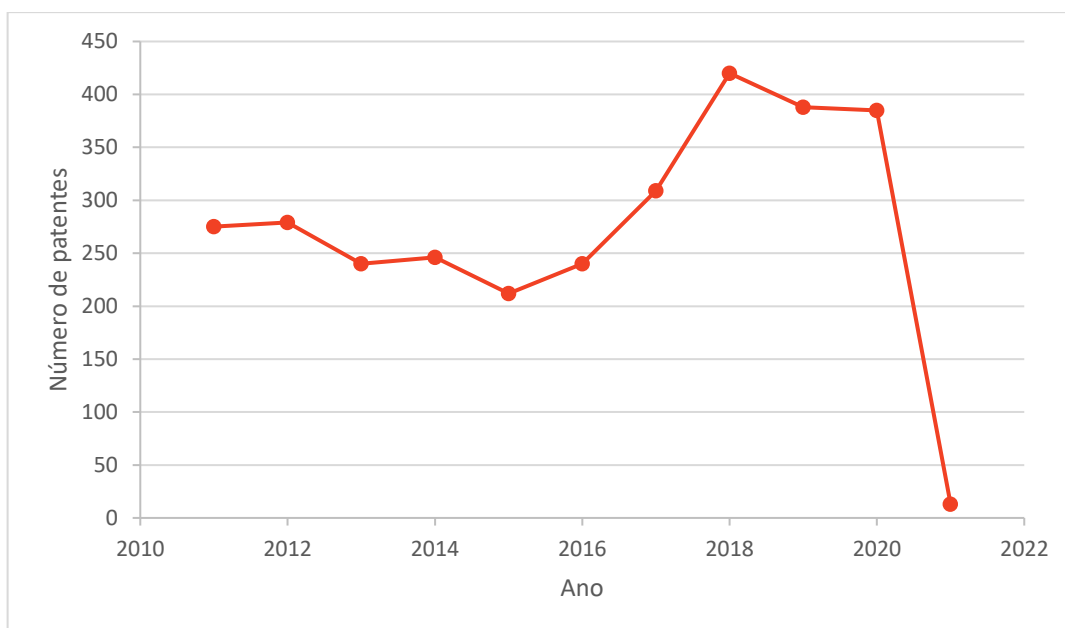


Figura 19: Evolução no tempo do desenvolvimento de tecnologia sobre membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio).

Da análise dos depositantes podemos entender as tendências do setor, se o mesmo condiz com a tendência de publicação de artigos e se as empresas se destacam de forma geral para produção de ESP ou apenas para desenvolvimento

de CaC ou BIL. Na Figura 20 observa-se que as principais empresas no setor são grandes nomes do mercado, sendo do ramo automobilístico e de eletrônicos.

Um ponto interessante a ser observado é a universidade chinesa CAS em segundo lugar como a que mais deposita patentes; sendo que a mesma se encontrava entre as que menos publicou artigos na área. Outras instituições aparecem na lista como as coreanas *Yonsei University*, KRICT e KIST; a americana Universidade da Califórnia; a chinesa *Ningbo University* e a japonesa *Tokyo Institute of Thecnology National University Corporate*.

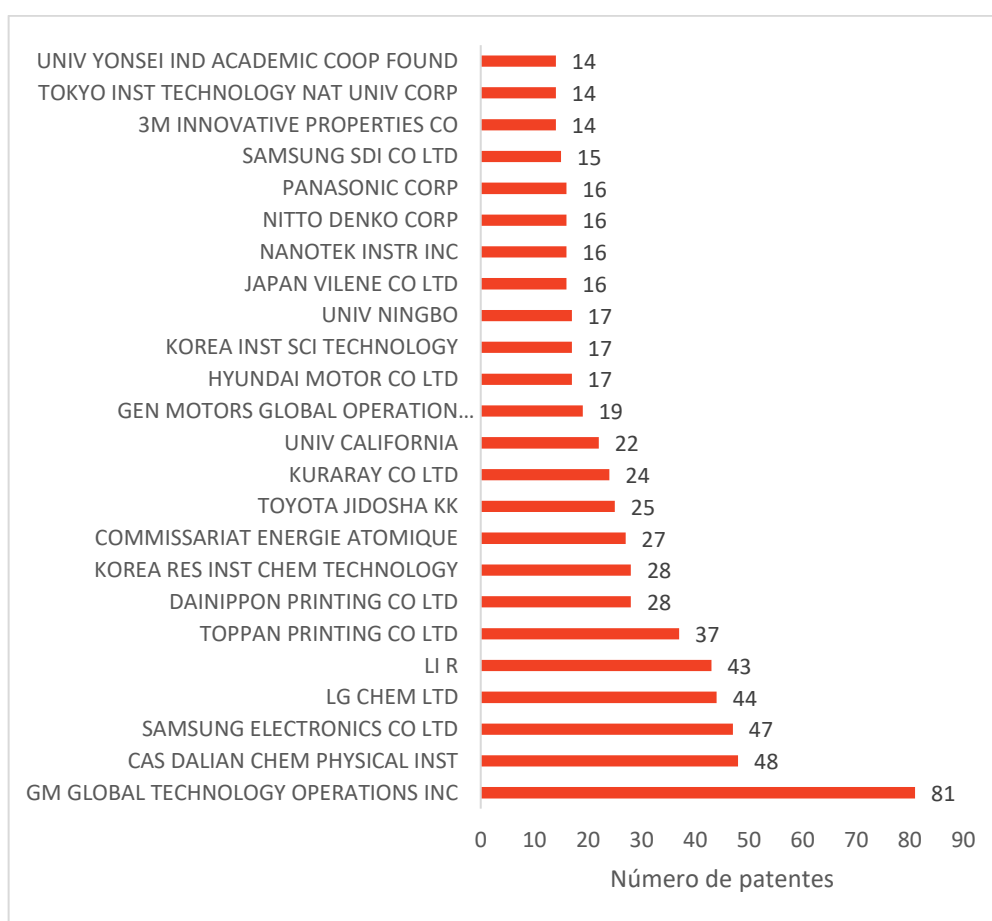


Figura 20: Principais depositantes de patentes sobre membranas condutoras protônicas (desenvolvimento próprio)

A GM Global Technology Operations Inc. é responsável por grandes marcas automobilísticas como Chevrolet, Buick, GMC, Cadillac, entre outras que têm como visão a busca por emissão zero e viabilizar os veículos elétricos para todos. Seus objetivos condizem com a quantidade de patentes depositadas, pois demonstra o real investimento em tecnologia que permite a produção de veículos elétricos, além

de seguir a tendência do setor já observada para BIL e que se mostra presente novamente com Hyundai e Toyota na lista de maiores depositantes.

As empresas de tecnologia LG Chem LTD., Samsung, Toppan, Nanotek Instruments Inc., Panasonic também demonstram interesse nessa tecnologia, apesar da mesma ser menos utilizada em eletrônicos. É válido ressaltar que a Samsung aparece com dois nomes diferentes na lista, que somados tomariam o segundo lugar da CAS entre as que mais depositam patentes sobre a tecnologia.

Carvalho, D. S. (2011) fez uma análise similar dos depositantes até 2010 e os depositantes Toyota, GM, Commissariat Energie Atomique se mantiveram entre as que mais publicam, enquanto empresas como BASF e até mesmo a DuPont, desenvolvedora do Nafion, não estão mais investindo intensivamente nessa tecnologia.

Mais uma vez parece estranho a ausência da Tesla Motors, devido a ser uma potência no setor como divulgado em todas as mídias. Fica claro que o foco está em ESP e não em BIL ou CaC devido as mesmas empresas aparecerem em ambas as listas de maiores depositantes. Sendo a tecnologia mais difundida e controlada pelo mercado para BIL do que para CaC que ainda apresenta muitas instituições como principais depositantes.

5.2.3 Definição do estado da arte

A membrana polimérica é um componente essencial das PMFC e DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), pois permite a transferência de prótons entre anodo e catodo e impede a transferência de elétrons e os combustíveis de permearem, por isso devem apresentar boas propriedades mecânicas e químicas, alta condutividade protônica, durabilidade elevada, estabilidade térmica, máximo de densidade de potência, mínima permeação de combustível e baixo custo (KIM; JO; NAM, 2015). Entretanto, o sistema enfrenta desafios devido a operação em altas temperaturas levar ao *flooding* do catodo e ao envenenamento com CO, o que gera problemas como perda de condutividade e estabilidade mecânica; além do design complexo e custoso do sistema (ESMAEILI; GRAY; WEBB, 2019). Elucidando, o *flooding* do catodo é o alagamento ou inchamento, do componente por acúmulo de água ocasionado por problemas operacionais no transporte de massa.

As membranas comerciais para PEMFC e DMFC atualmente são fluoradas, principalmente o Nafion, mas outras similares foram desenvolvidas pelas empresas *Dow Chemical*, *Asahi Chemical Company*, *Asahi Glass Company* e *Fumatech GmbH* (KIM; JO; NAM, 2015). Essas apresentam alta estabilidade química e condutividade protônica devido a sua estrutura, entretanto, em altas temperaturas sofre com baixa umidade, redução da condutividade e maior permeação de metanol; além da dificuldade de produção que torna necessário desenvolver alternativas adequadas (KIM; JO; NAM, 2015; MUSA; SHAARI; KAMARUNDIN, 2020).

Assim como para BIL, a busca por melhorias na CaC passa pela inserção de novos canais condutores iônicos pelo sistema, que pode ser atingido pela utilização de aditivos, principalmente compósitos e *nanofillers*, ou alteração na estrutura polimérica, sendo o foco em edificação de ramificações, hibridização aromática/alifática, reticulação e copolimerização em bloco (ZHANG *et al.*, 2015).

Essas alternativas podem utilizar membranas poliméricas parcialmente fluoradas ou hidrocarbônicas com outros sítios de transferência iônica, também conhecidos como membranas não fluoretadas (KIM; JO; NAM, 2015). Sendo das duas a mais promissora a segunda, pois permite a obtenção de canais estreitos e hidrofílicos que aproximam grupos funcionais condutores e facilitam a condução protônica (ZHANG *et al.*, 2015).

O desenvolvimento de membranas não sulfonadas se mostra como uma alternativa viável para substituição do Nafion, entretanto para atingir as condições de 0,1 S/cm a 120°C, umidade relativa de 50% e estabilidade mecânica de 2000 ciclos é necessária a sulfonação da membrana polimérica, o problema observado nesse caso é a perda de estabilidade mecânica devido ao excesso de inchamento da mesma (ESMAEILI; GRAY; WEBB, 2019).

Outra forma de ultrapassar essa dificuldade é através do desenvolvimento de matrizes poliméricas termoestáveis, pois as mesmas dependem de menor umidade para atingir valores altos de condutividade em altas temperaturas (NAWN *et al.*, 2015; ESMAEILI; GRAY; WEBB, 2019). Os métodos utilizados nesse caso podem ser a dopagem com ácido ou base de um polímero termoestável, sulfonação da cadeia polimérica, enxerto de um grupo funcional sulfonado ou fosfonado na cadeia polimérica, polimerização por enxerto seguida de sulfonação, e a síntese de monômeros para produção de blocos poliméricos (ESMAEILI; GRAY; WEBB, 2019).

Dentre as técnicas de alteração da estrutura polimérica, as mais utilizadas são os copolímeros em bloco e as estruturas reticuladas, pois reduzem a absorção de água e com isso melhoram problemas como a estrutura mecânica e permeação de combustível, entretanto geram valores modestos de condutividade protônica (ZHANG *et al.*, 2015). Entretanto, assim como para BIL, Zhang *et al.* (2015) afirma que a forma mais promissora de desenvolvimento de uma membrana para PEMFC será pela combinação de diversas técnicas.

Ozdemir, Ozkan, Devrim (2017) estudou membranas reticuladas contendo polibezimidazol (PBI) e diferentes reticulantes, o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), o diglicidil éter de etilenoglicol (EGDE), alfa-alfa'-dibromo-p-xileno (DBpX) e *terephthalaldehyde* (TPA) também podem ser reticulados. O valor de condutividade máximo atingido (0,151 S/cm) correspondeu a membranas PBI/DBpX a 180°C, enquanto a membrana PBI/BADGE apresentou maior retenção de ácido. Uma estrutura derivada do *crosslink* muito promissora são as *semi-interpenetrating polymer networks* (SIPN), definidas pela IUPAC como um polímero composto por um ou mais redes poliméricas penetradas, em escala molecular, por polímeros lineares ou ramificados. Seu potencial está na obtenção simples e inúmeras opções de polímeros comerciais que podem ser utilizados na busca de propriedades ideais (LOUREIRO, ROCCO; 2014; LOUREIRO *et al.*; 2014; BLANCO *et al.*; 2013; LOUREIRO, PEREIRA, ROCCO; 2013; LOUREIRO, PEREIRA, ROCCO; 2013)

Na literatura, esse sistema SIPN ainda é pouco estudado, apresentando uma quantidade menor de publicações quando comparado ao desenvolvimento se sistemas nanocompósitos; mas já é possível observar o potencial da mesma através dos resultados obtidos.

Molavian *et al.* (2018) desenvolveu duas membranas SIPN formadas por Udel sulfonado, ácido acrílico, PEGMA metoxi terminado e estireno na primeira membrana e estireno sulfonado de sódio na segunda., e as mesmas apresentaram boa estabilidade térmica, a segunda apresentou melhor *ion exchange capacity* (IEC) devido a estrutura porosa, com isso também apresentou maior condutividade protônica (16 mS/cm a 40 °C), mas apresentou redução de condutividade com o aumento da temperatura.

O Nafion® foi utilizado por Kim *et al.* (2015) o desenvolvimento de uma membrana SIPN com poliacrilamida e dopada com ácido fosfórico, para melhor

condutividade protônica; através do seu estudo afirmam ser possível a utilização dessa membrana em CaC.

Loureiro, Rocco (2015) desenvolveram uma SIPN de polietilenoimina e DGEBA e com 4,4-diaminodifenilsulfona (DDS) como agente de cura. As membranas foram sulfonadas e dopadas e caracterizadas via FTIR, TGA, DSC e EIS; e apresentaram estabilidade térmica de 270 °C e a dopagem com 20 % de ácido fosfórico elevou a condutividade de 10^{-2} S/cm para 0,08 S/cm.

Kim *et al.* (2014) desenvolveu um sistema SIPN para operar em altas temperaturas, acima de 100 °C, e baixa umidade, abaixo de 50% de umidade relativa, através da combinação de poli(arileno éter sulfona) (SPAES), ácido vinil fosfônico (VPA) e dietilenoglicol dimetacrilato (DEGMA) que apresentou condutividade de 10 mS/cm a 120 °C e 40 % de umidade relativa e força de tração de 43,2 MPa. Além disso, seu teste em MEA apresentou densidade de potência máxima de 180 mW/cm² a 120 °C e 40 % umidade relativa; que se sobressai comparado a uma MEA de SPAES apenas (145 mW/cm²).

Loureiro *et al.* (2014) na busca de melhorar um sistema de *poly(styrene-co-allyl alcohol)* (PSAA) sulfonado, que apresenta condutividade aproximada de 10^{-5} S/cm, foi produzida uma SIPN com DGEBA para cura, DDS e PSAA; com variação da quantidade de PSAA entre 9 e 50 % e mantendo a proporção DGEBA:DDS de 1:1. Essa alteração na estrutura permitiu atingir valores de condutividade de grandeza 10^{-4} S/cm, após dopagem com H₃PO₄. Já Zhou *et al.* (2011) desenvolveu uma SIPN de Nafion com PVDF, que apresentou boa condutividade até em elevadas temperaturas (100-120 °C), sendo o valor máximo alcançado para a membrana contendo 40 % de PVDF $3,27 \times 10^{-2}$ S/cm a 115 °C.

Os copolímeros em bloco se destacam por apresentam nanofases separadas que permitem transporte de prótons de forma eficiente, além de excelentes propriedades mecânicas, boa retenção de umidade em altas temperaturas, e supressão de formação de clusters iônicos dentro de domínios hidrofílicos pequenos (LWOYA; ALBERT, 2015). A sua nanoestrutura bem ordenada permite a dissociação das propriedades mecânicas da condutividade iônica o que facilita a melhoria de sua performance como PEM, através de uma combinação de segmentos hidrofílicos e ácidos que facilitam o transporte protônico e segmentos hidrofóbicos e rígidos para formação de estrutura mecânica rígida e integrada (LWOYA; ALBERT, 2015).

Urena *et al.* (2018) desenvolveu uma membrana a partir de copolímeros multibloco sulfonados a partir de polisulfona e polifenilsulfona com posterior sulfonação com trimetilsilil clorossulfonato que apresentou propriedades mecânicas boas devido aos blocos não sulfonados ainda presentes e condutividade *in-situ* correspondeu a 34,1 mS/cm a 70 °C.

Ryu *et al.* (2018) comparou um PEMs com copolímeros em bloco e randômicos de 2,2-bifenol e isatina e observou que a estrutura em bloco proporcionou melhoria em propriedades essenciais como condutividade protônica (76,84 mS/cm a 80 °C e umidade relativa de 90 %); resistência a água; estabilidade térmica e química; isso é associado a separação mais eficiente de fases hidrofílicas e hidrofóbicas e ampliação dos canais de transporte protônico. Yoo *et al.* (2017) também sintetizou uma membrana multibloco com poli(arileno éter) sulfonado que apresentou morfologia eficientemente separada e a presença do grupo sulfônico permitiu melhor capacidade de troca iônica e absorção de água, levando a uma condutividade de 247,18 mS/cm a 80 °C e 100 % de umidade relativa; que se mostra maior do que a observada para uma membrana de estrutura randômica (95,73 mS/cm) e Nafion® comercial (111,40 mS/cm) sobre as mesmas condições.

Além das técnicas anteriormente mencionadas, também é muito difundida a utilização de *fillers* ou desenvolvimento de compósitos. O método de inserção de *nanofillers* permite melhorar as limitações das membranas puramente poliméricas, mas para essas membranas serem adequadas elas devem apresentar as seguintes características (KIM; JO; NAM, 2015):

- a) Força mecânica adequada;
- b) Estabilidade dimensional em médias temperaturas (80 – 120 °C) e em estado hidratado;
- c) Alta capacidade de retenção de água e condutividade protônica em temperaturas elevadas;
- d) Tamanho e dispersão adequados para a matriz polimérica estudada;
- e) Metodologia de modificação da membrana adequada para atingir as propriedades desejadas;
- f) Interação entre matriz orgânica e filler inorgânico adequada.

Musa; Shaari; Kamarudin (2020) analisam a utilização de 3 diferentes materiais que são amplamente conhecidos e podem ser aplicados de forma combinada como *filler* condutor em forma ternária ou como aditivos separados

devidos às suas características promissoras. Esses são os nanotubos de carbono, que se destacam devido a sua capacidade de conduzir eletricidade e calor, permitindo a formação de um canal condutor que facilite o movimento dos íons pela membrana; os óxidos de grafeno, reduzem a permeação de combustível e disponibilizam sítios de coordenação devido a sua estrutura molecular alinhada em paralelo e seu caráter anfifílico; a montmorilonita, com sua estrutura de silicatos tetraédricos e octaedros de alumina em camadas permite boa dispersão no polímero e melhorar as propriedades mecânicas da PEM.

Kesava, Dinakaran (2021) sintetizou uma membrana compósita com nanopartículas de SnO_2 dispersas em poli(arileno éter sulfona), que foi analisada nas proporções 1,2 e 3 % de SnO_2 quanto a sua condutividade protônica, IEC, estabilidade oxidativa. Para a membrana de 3% SnO_2 , os valores observados foram, respectivamente, 0,78mmol/g, $1,49 \times 10^{-3}$ S/cm a 100 °C e 12,3 % de degradação após exposição a reagente de Fenton a 68 °C por 8 h.

Outra membrana sintetizada por Kesava, Dinakaran (2021) utilizando as mesmas nanopartículas, nas proporções 1;2; 3;5; 7 e 10 %, alterando apenas o polímero por onde elas são dispersas, nesse caso o poli(trifenilpiridina alifática éter), que foi sulfonado e dopado com ácido, obteve valores de IEC de 1,97 mmol/g e condutividade de $2,08 \times 10^{-2}$ S/cm a 100 °C e degradação de 45,7 % após exposição de 100 °C por 8 h para a membrana com 10 % de SnO_2 .

Lee *et al.* (2020) utilizou de nanopartículas de sulfofenil óxido de titânio (s- TiO_2) para melhorar a condutividade protônica e performance de uma CaC com membrana de PBI. A membrana foi dopada com ácido fosfórico, máximo de 12,1 %, e apresentou condutividade protônica de 0,096 S/cm a 150 °C e quando testado em uma célula, apresentou 30 % de melhoria na performance do que o observado para membranas de PBI puras.

Ram *et al.* (2020) incorporou ao Nafion®, via blenda, nanocelulose recoberta com polidopamina, devido a sua capacidade de melhorar sua estabilidade dinâmica e térmica; além disso, melhorias na estabilidade térmica da membrana compósita com 3 % de nanocelulose e condutividade protônica a 90 °C e 100% de umidade relativa em relação ao Nafion puro, de aproximadamente 125 mS/cm e 94 mS/cm, respectivamente.

Moh *et al.* (2018) desenvolveu uma PEM relativamente simples, sulfonando triptíceno poli(éter cetona) (S-tripPEEP), que apresenta condutividade de

0,334 mS/cm a 85 °C e 90 % de umidade relativa e 0,37 mS/cm a 85 °C e 20 % de umidade relativa; o objetivo de utilizar um composto volumoso é a liberação de volume intrínseco à membrana, o que permite aumento da condutividade protônica.

Dentre todos os sistemas analisados por Musa; Shaari; Kamarudin (2020), os principais polímeros utilizados são o Nafion ou SPEEK e dentre os *fillers* a montmorilonita se sobressai e permitiu a uma grande gama de sistemas atingir valores de condutividade protônica próximos ou acima de 0,1 S/cm em temperatura ambiente e temperaturas elevadas. Dois sistemas que se destacam são formados por Spandex e nanotubos de carbono combinados com óxidos de grafeno em uma porcentagem de 20 % da massa total da membrana, o que proporcionou uma condutividade protônica de 49,5 S/cm e força mecânica de 40,5 MPa (KONG *et al.*, 2018; MUSA; SHAARI; KAMARUDIN, 2020); o outro corresponde a um sistema formado por p-PBI e *fillers* de montmorilonita atingindo valores de 1,465 S/cm e força mecânica de 8,6 MPa . Em muitos casos se utiliza da combinação de diferentes *fillers* no mesmo sistema (UBLEKOV *et al.*, 2018; MUSA; SHAARI; KAMARUDIN, 2020).

Na literatura, outros exemplos de PEM que utilizam desses *fillers* são encontrados, como o desenvolvido por Asmatulu *et al.* (2018), que produziu uma PEM de Nafion com nano flocos de grafeno variando entre 0 e 4 % m/m. Dentre as membranas produzidas, a com 4 % m/m de grafeno apresentou condutividade de 0,4 mS/cm, constante dielétrica de 26 e condutividade térmica de 3 W/m-K.

Vinothkannan *et al.* (2018) ancorou nanopartículas de Fe₃O₄ em óxido de grafeno sulfonado e Nafion para a obtenção de uma membrana capaz de operar em altas temperaturas e baixa umidade, além de melhoria em propriedades mecânicas e térmicas. Através das análises feitas, pode-se observar a estrutura obtida levou a compactação de domínios iônicos, aumentou a absorção de água e a condutividade protônica (11,62 mS/Cm a 120 °C e 20 % de umidade relativa), e diminuiu a permeabilidade de hidrogênio.

Wang, Wang, Zhu (2018) utilizaram de nanoplaquetas de MMT para produzir uma membrana de operação em altas temperaturas com PBI contendo unidades de éter, via casting. A adição de MMT permitiu melhor dopagem e condutividade sem alterar a estabilidade química e eletroquímica, estabilidade dimensional e propriedades mecânicas; com isso atingiu valores de condutividade 400 % maiores do que uma membrana sem MMT.

Há desvantagens no uso de *nanofillers*, pois existem riscos oriundos da inserção das nanopartículas ou nanoestruturas de forma individual no sistema. Pode ser facilitada a circulação de moléculas de gases pelos canais formados, destruição da membrana devido ao domínio das características hidrofílicas e custo de produção para membrana de longa duração. Compósitos e nanocompósitos costumam sofrer separação de fase quando obtidos por método de mistura, e métodos que envolvem sínteses são mais caros. A combinação de *fillers* em um sistema também deve ser feita cuidadosamente para garantir a combinação adequada das características. Um dos sistemas que mais se trabalha atualmente é com Nafion e *nanofillers* (MUSA, SHAARI, KAMARUDIN; 2020)

Altaf *et al.* (2021) desenvolveu uma membrana compósita formada via *casting* de (2,5-benzimidazol) enxertado em montmorilonita (ABPBI-MMT) e polivinil álcool sulfonado (SPVA) e posteriormente dopado com ácido fosfórico. A absorção de água pela membrana foi reduzida com a adição de ABPBI-MMT ao SPVA, mas a dopagem realizou o oposto, aumentando a absorção da membrana. Além disso, a membrana dopada apresentou condutividade máxima de 0,157 S/cm a 140 °C e pico de densidade de potência igual a 1100 mW.cm² sobre 100 % de umidade relativa; indicando excelente potencial para CaC de alta temperatura.

Esmaeili; Gray; Webb (2019) também acredita na eficácia da incorporação de nanotubos de carbono ou heteropoliácidos (HPA) para melhorias das propriedades mecânicas, térmicas e condutividade protônica. Dentre a sua pesquisa, observou que dentre todos os polímeros não fluoretados utilizados, sobre as mesmas condições, o PBI é o único que atingiu a condutividade protônica requerida. Kalathil; Raghavan; Kandasubramanian (2018) afirma que o PBI é amplamente utilizado devido às propriedades que confere à membrana de estabilidade térmica e mecânica, resistência à ignição, alta condutividade protônica, adequação à umidade, e possibilidade de trabalhar em temperaturas mais elevadas. De acordo com a pesquisa realizada, o PBI atinge valores de condutividade de 0,0825 S/cm (HOSSEINI *et al.*, 2011, Kalathil; Raghavan; Kandasubramanian, 2018); possui Tg de 425 °C (QI; BUELTE, 2006, Kalathil; Raghavan; Kandasubramanian, 2018); decomposição a 1300 °C (GAO *et al.*, 2014; Kalathil; Raghavan; Kandasubramanian, 2018) e absorção de água de 0,4 % (SHAO *et al.*, 2009; Kalathil; Raghavan; Kandasubramanian, 2018). Kumar, Prabhu (2021) utilizando de um sistema PBI

sulfonado com nano titânio (S-TiO₂) conseguiu obter valores elevados de condutividade a 160 °C (0,091 S/cm).

Ozdemir, Uregen, Devrim (2017) também acreditam no potencial de nanocompósitos em PBI, por isso estudou as propriedades de TiO₂, SiO₂ e ZrP nessa membrana dopada com ácido fosfórico. Via termogravimetria, a estabilidade térmica das mesmas foi comprovada; em análise de impedância foi observada a redução da condutividade nas membranas contendo TiO₂ e isso foi associado à sua estrutura não uniforme; enquanto a condutividade aumentou com os outros dois nanocompósitos sendo o valor máximo obtido de 0,2 S/cm para PBI/ZrP dopado com o máximo de ácido possível.

Outra conclusão foi que apenas a introdução de *fillers* não necessariamente leva a melhoria das propriedades da membrana e muito pelo contrário foi observada a redução da condutividade protônica devido à baixa compatibilidade com o polímero ou dispersão inadequada (ESMAEILI; GRAY; WEBB, 2019). Sendo necessário a modificação da estrutura através da sulfonação, carboxilação, silanização, reticulação e funcionalização com ácido ou base para obter os valores necessários de condutividade (0,1 S/cm) e umidade relativa (50 %) para aplicação automotiva (KIM; JO; NAM, 2015).

Bano *et al.* (2019) misturou diversas técnicas para o desenvolvimento de sua membrana, formada por uma estrutura reticulada de SPEEK, reforçada com etilenoglicol e nanocristais de celulose e produzida via método de *casting*. Essa combinação permite estabilidade dimensional e mecânica devido à estrutura, enquanto os nanocristais fornecem caminhos para condução protônica através da interação entre grupos hidróxido e sulfônicos da superfície com a matriz polimérica; e isso foi comprovado com os valores de estabilidade térmica e oxidativa e condutividade protônica, 0,186 S/cm a 95 °C para membrana com 4 % m/m de nanocristais a 95 % de umidade relativa. Sendo essa comparável com o Nafion e uma alternativa promissora para CaC.

Zhu *et al.* (2017) combinou duas técnicas para obter uma membrana de condutividade 0,094 S/cm a 30 °C e 0,22 S/cm a 80 °C; sintetizadas via *enxerto* de 3-3-mercaptopropiltrimetoxissilano com óxido de grafeno seguido de oxidação com peróxido de hidrogênio, obtendo assim organossilano óxido de grafeno sulfonado que foi introduzido em poli(ftalazina éter cetona) sulfonada gerando a membrana. É

válido ressaltar que o Nafion 117 apresenta condutividade protônica de 0,089 S/cm e 0,17 S/cm a 30 e 80 °C, respectivamente.

Krishnan *et al.* (2015) acreditam que a adição de nanopartículas na matriz polimérica permite obter propriedades térmicas e mecânicas mais estáveis, como aumentar a condutividade iônica e a retenção de água se comparado a membranas poliméricas puras. Além disso, reduz a mistura de combustível através da membrana, entretanto esse método não permite ajustar os parâmetros da membrana separadamente, o que dificulta compreender o que exatamente causa as melhorias nas propriedades observadas nas diversas pesquisas da área (Krishnan *et al.*, 2015).

5.2.4 Conclusão de membranas

Pode-se concluir, portanto, que existe busca por uma membrana comercializável capaz de competir com o Nafion® no mercado e a mesma é contínua devido as diversas possibilidades de técnicas que podem ser utilizadas para atingir esse objetivo. Os avanços são muito similares quando comparado à ESP para BIL; utilizando das mesmas técnicas, de variação na nanoestrutura, com adição de plastificantes e desenvolvimento de compósitos, apesar das diferenças intrínsecas a cada sistema, com a mesma preferência pela combinação de duas ou mais técnicas

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível observar que as potências econômicas mundiais consideram de grande importância o domínio da propriedade intelectual na área de eletrólitos sólidos poliméricos. Deles depende o desempenho de baterias de íon lítio, assim como de células a combustível de membranas poliméricas. Esses dispositivos de conversão e armazenamento de energia limpa são peças-chave para viabilizar a energia distribuída, equipamentos eletrônicos e o controle da emissão de gases do efeito estufa, em especial, nas grandes cidades, em que a frota de veículos é grande e a emissão de poluentes também. Garantindo a troca de pelo menos 30 % dos veículos de motor a combustão por veículos elétricos, as consequências ambientais e sociais seriam gratificantes com a melhora da qualidade de vida da população e preservação do meio ambiente.

Para os dois tipos de eletrólitos sólidos pesquisados foi possível estabelecer o estado da arte dos seus desenvolvimentos, elucidando aspectos que merecem ser estudados e são promissores na busca por eletrólitos de alta eficiência e custo menor, necessários para a produção e comercialização em larga escala de tecnologias de veículos elétricos, para futuramente alcançar uma fatia considerável de usuários.

7 REFERÊNCIAS

AL-ALAWI, B. M.; BRADLEY, T. H. **Review of hybrid, plug-in hybrid, and electric vehicle market modeling studies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 21, p. 190-203. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.048>

AL-SALIH, H.; HUANG, A.; YIM, C.-H.; FREYTAG, A. I.; GOWARD, G. R.; BARANOVA, E.; ABU-LEBDEH, Y. **A Polymer-Rich Quaternary Composite Solid Electrolyte for Lithium Batteries**. Journal of The Electrochemical Society, v. 167, n. 7. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7fb8>

ALTAf, F.; BATool, R.; GILL, R.; REHMAN, Z. U.; MAJEED, H.; AHMAD, A.; SHAFIQ, M.; DASTAN, D.; ABBAS, G.; JACOB, K. **Synthesis and electrochemical investigations of ABPBI grafted montmorillonite based polymer electrolyte membranes for PEMFC applications**. Renewable Energy, v. 164, p. 709-728. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.104>

Análise das emissões Brasileiras de Gases de Efeito Estufa e suas implicações para as metas de clima do Brasil 1970-2019. Sistema de Estimativa de emissões de gases de efeito estufa (SEEG), Brasil. 2020.

ARICÒ, A. S.; BRUCE, P.; SCROSATI, B.; TARASCON, J.-M.; SCHALKWIJ, W. **Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices**. Nature Materials, v. 4, p. 366-377. 2005. DOI: 10.1038/nmat1368

ARMAND, M. **The history of polymer electrolytes**. Solid State Ionics, v. 69, n.3-4, p. 309-319. 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90419-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90419-7)

ARORA, N.; AHMED, A. **Exclusive: India plans \$4.6 billion in incentives for battery makers in electric vehicle push-document**. Reuters, September 2020. Disponível em: <https://www.reuters.com/article/india-batteries-incentives/exclusive-india-plans-4-6-billion-in-incentives-for-battery-makers-in-electric-vehicle-push-document-idINKCN26G1CP>. Acessado em 05 mar. 2021.

ARYA, A.; SHARMA, A. L. **Electrolyte for energy storage/conversion (Li⁺, Na⁺, Mg²⁺) devices based on PVC and their associated polymer: a comprehensive review**. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 23, p. 99-1059. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04203-x>

ARYA, A.; SHARMA, A. L. **Insights into the use of polyethylene oxide in energy storage/conversion devices: A critical review**. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 50, n. 443002. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8675>

ASMATULU, R.; KHAN, A.; ADIGOPPULA, V. K.; HWANG, G. **Enhanced transport properties of graphene-based, thin Nafion membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells**. International Journal of Energy Research, v. 42, n. 2, p. 508-519. DOI: 10.1002/er.3834

ATIFI, A.; MOUNIR, H.; MARJANI, A. E. **Effect of interna current, fuel crossover, and membrane thickness on a PEMFC performance**. In: IRSEC - International Renewable and Sustainable Energy Conference, 2014, Quarzazate, Morocco, p. 907-912. DOI: 10.1109/IRSEC.2014.7059860

ATKINS, P. W. **Oxford Chemistry Guides, Concepts in Physical Chemistry**. Oxford University Press, Walton Street, Oxford, 1995.

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Eletrochemistry**. 2.ed. Wiley-Interscience, 2006.

BANITABA, S. N.; SEMNANI, D.; KARIMI, M.; HEYDARI-SOURESHJANI, E.; REZAEI, B.; ENSAFI, A. A. **A comparative analysis on the morphology and electrochemical performances of solution-casted and electrospun PEO-based electrolytes: The effect of fiber diameter and surface density**. Electrochimica Acta, v. 368. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137339>

BANO, S.; NEGI, Y. S.; ILLATHVALAPPIL, R.; KURUNGOT, S.; RAMYA, K. **Studies on nano composites of SPEEK/ethylene glycol/cellulose nanocrystals as promising proton exchange membranes**. Electrochimica Acta, v. 293, p. 260-272. 2019. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.10.029

BARBOSA, J. A. **“Prospecção tecnológica aplicada à avaliação de tecnologias para recuperação avançada de petróleo”**. Tese de Doutorado, Programa de Doutorado em Propriedade Intelectual e Inovação, Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI, 2020.

BARKENBUS, J. N. **Prospects for Electric Vehicles**. Sustainability, v. 12, n.14, p. 1-13. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/su12145813>

BARONCINI, E. A.; ROUSSEAU, D. M.; STREKIS, C. A.; STANZIONE, J. F. **Optimizing conductivity and cationic transport in crosslinked solid polymer electrolytes**. Solid State Ionics, v. 345. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115161>

BASKORO, F.; WONG, H. Q.; YEN, H.-J. **Strategic structural design of a gel polymer electrolyte toward a high efficiency lithium-ion battery**. Applied Energy Materials, v. 2, n. 6, p.3937-3971. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00295>

BHOSALE, A. C; GHOSH, P. C.; ASSAUD, L. **Preparation methods of membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells and unitized regenerative fuel cells: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 133. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110286>

BLANCO, L. T.; LOUREIRO, F. A. M.; PEREIRA, R. P.; ROCCO, A.M. **Sulfonic Acid Bisphenol A Membranes for Fuel Cell Applications**. ECS Transactions, v. 45,n. 23, p. 21–29. 2013. DOI:10.1149/04523.0021ecst.

CARADANT, L.; LEPAGE, D.; NICOLLE, P.; PRÉBÉ, A.; AYMÉ-PERROT, D.; DOLLÉ, M. **Effect of Li⁺ affinity on ionic conductivities in melt-blended nitrile rubber/polyether**. ACS Applied Polymer Materials, v. 2, n. 11, p. 4943-4951. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00827>

CARVALHO, D. S. **“Panorama e perspectivas de membranas poliméricas em células a combustível no Brasil e no mundo”**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

CHEN, A.; QU, C.; SHI, Y.; SHI, F. **Manufacturing strategies for solid electrolyte in batteries**. Energy Research. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.571440>

CHEN, H.; CONG, T. N.; YANG, W.; CHUNQING, T.; YONGLIANG, L.; YULONG, D. **Progress in electrical energy storage systems: a critical review**. Progress in Natural Science, v. 19, p. 291-312. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>

CHEN, R.; LI, Q.; YU, X.; CHEN, L.; LI, H. **Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces**. Chemical Reviews, v. 120, n. 14, p. 6820-6877. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00268>

CHEN, Y.; SHI, Y.; LIANG, Y.; DONG, H.; HAO, F.; WANG, A.; ZHU, Y.; CUI, X.; YAO, Y. **Hyperbranched PEO-Based hyperstar solid polymer electrolytes with simultaneous improvement of ion transport and mechanical strength**. Applied Energy Materials, v. 2, n. 3, p. 1608-1615. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02188>

China Vehicle Environmental Management Annual Report 2018. Ministry of ecology and environment of the people's Republic of China, China. 2018

CO₂ emissions from fuel combustion: overview 2017. International Energy Agency, France. 2017.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2000. Resolução nº 491, 19 de Novembro de 2018. Ministério do Meio Ambiente. "Dispõe sobre padrões de qualidade do ar", 2018.

COSTA, C. M.; LIZUNDIA, E.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. **Polymers for advanced lithium-ion batteries: State of the art and future needs on polymers for the different battery components**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 79. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100846>

DAHN, J. R. DIOXAZOLONES AND NITRILE SULFITE AS ELECTROLYTE ADDITIVES FOR LITHIUM-ION BATTERIES. Patente: patente WO 219/241869 A1 Depositante: Tesla Motors Canada ULC. Depósito: 31 ago. 2018. Concessão: 26 dez. 2019.

DAI, J. Q.; FU, K.; GONG, Y. H.; SONG, J. W.; CHEN, C. J.; YAO, Y. G.; PASTEL, G.; ZHANG, L.; WACHSMAN, E.; HU, L. B. **Flexible solid-state electrolyte with aligned nanostructures derived from wood**. ASC Materials Letters, v. 1, n. 3, p. 354-361. 2019. DOI: [10.1021/acsmaterialslett.9b00189](https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00189)

DAIGLE, J. C.; ASAKAWA, Y.; VIJH, A.; HOVINGTON, P.; ARMAND, M.; ZAGHIB, K. **Exceptionally stable polymer electrolyte for a lithium battery based on cross-linking by a residue-free process**. Journal of Power Sources, v. 332, p. 213-221. 2016. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2016.09.139](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.139)

DEB, D.; BOSE, P.; BHATTACHARYA, S. **Ionanofluid plasticized electrolyte with improved electrical and electrochemical properties for high-performance lithium polymer battery**. International Journal of Energy Research, v. 44, n. 13, p. 10506-10522. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.5682>

DHATARWAL, P.; SENGWA, R. J.; CHOUDHARY, S. **Effectively improved ionic conductivity of montmorillonite clay nanoplatelets incorporated nanocomposite solid polymer electrolytes for lithium ion-conducting devices**. SN Applied Sciences, v. 1, n. 112. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0119-3>

DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J.-M. **Electrical energy storage for the grid: A battery of choices**. Science, v. 334, n. 6058, p. 928-935. 2011. DOI: [10.1126/science.1212741](https://doi.org/10.1126/science.1212741)

EBERLE, U.; HELMOLT, R. **Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: A brief overview**. Energy & Environmental Science, v. 3, n. 6, p. 689-699. 2010. DOI: [10.1039/C001674H](https://doi.org/10.1039/C001674H)

EDELSTEIN, S. Toyota pushes ahead with solid-state batteries for future electric cars. **Digital Trends**, 10, jun. 2019. Disponível em: <https://www.digitaltrends.com/cars/toyota-may-introduce-solid-state-batteries-for-electric-cars-by-2020/>

ESMAEILI, N.; GRAY, E. M.; WEBB, C. J. **Non-fluorinated polymer composite proton exchange membranes for fuel cell applications – A review**. ChemPhysChem, v. 20, n. 16, p. 2016-2053. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.201900191>

EVARTS, E. C. Panasonic says solid-state batteries are still 10 years off. **Green Car Reports**, nov. 2018. Disponível em: https://www.greencarreports.com/news/1119946_panasonic-sayssolid-state-batteries-are-still-10-years-of.

FAN, L.; DANG, Z.; NAN, C.-W.; LI, M. **Thermal, electrical and mechanical properties of plasticized polymer electrolytes based on PEO/P(VDF-HFP) blends**. Electrochimica Acta, v. 48, p. 205-209. 2002.

FENG, J.; AO, X.; LEI, Z.; WANG, J.; DENG, Y.; WANG, C. **Hollow nanotubular clay composited comb-like methoxy poly(ethylene glycol) acrylate polymer as solid polymer electrolyte for lithium metal batteries**. *Electrochimica Acta*, v. 340. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135995>

FENTON, D. E.; PARKER, J. M.; WRIGHT, P. V. **Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)**. *Polymer*, v. 14, n. 11. 1973. DOI: [doi:10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8)

GAO, J.; WANG, G.; WANG, Z.; WANG, Y.; LIU, J.; LIU, W.; ZOU, Z. **Design and synthesis of cation-functionalized ionic liquid for application as electrolyte in proton exchange membrane fuel cells**. *Journal Materials Chemistry A*, n. 45, p. 19275–19281. 2014. DOI: [10.1039/C4TA04967E](https://doi.org/10.1039/C4TA04967E).

GAO, L.; SARMAD, B.; LI, J.; CHENG, B.; KANG, W.; DENG, N. **Application of polyamide 6 microfiber non-woven fabrics in the large-scale production of all-solid-state lithium metal batteries**. *Journal of Power Sources*, v. 475. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228663>

GHASSEMZADEH, L.; KREUER, K.-D.; MAIER, J.; MÜLER, K. **Chemical degradation of Nafion® membranes under mimic fuel cell conditions as investigated by solid-state NMR spectroscopy**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 114, n. 34, p. 14635-14645. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp102533v>

Global EV outlook 2019. International Energy Agency, France. 2019.

GM. Disponível em <https://www.gm.com/our-company/about-gm.html>. Acessado em 26 fev. 2021

GREWAL, M.S.; TANAKA, M.; KAWAKAMI, H. **Bifunctional poly(ethylene glycol) based crosslinked network polymers as electrolytes for all-solid-state lithium ion batteries**. *Polymer International*, v. 68, n. 4, p. 684–693. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.5750>

GRUBB, W. T.; NIEDRACH, L. W. **Batteries with solid ion-exchange membrane electrolytes: II. Low-temperature hydrogen-oxygen fuel cells**. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 107, n.2, p. 131-135. 1960. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2427622>

GUO, M.; ZHANG, M.; HE, D.; HU, J.; WANG, X.; GONG, C.; XIE, X.; XUE, Z. **Comb-like solid polymer electrolyte based on polyethylene glycol-grafted sulfonated polyether ether ketone**. *Electrochimica Acta*, v. 255, p. 396-404. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.033>

HALLINAN, D. T.; RAUSCH, A.; MCGRILL, B. **An electrochemical approach to measuring oxidative stability of solid polymer electrolytes for lithium batteries**. *Chemical Engineering Science*, v. 154, p. 34-41. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.06.054>

HASAN, N.; PULST, M.; SAMIULLAH, M.H.; KRESSLER, J. **Comparison of Li⁺ ion conductivity in linear and crosslinked poly(ethylene oxide)**. *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 57, n. 1, p. 21–28. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.24750>

HAUBOLD, HG.; VAD, T.; JUNGBLUTH, H.; HILLER, P. **Nano structure of NAFION®: a SAXS study**, *Electrochimica Acta*, v. 46 , p. 1559–1563. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00753-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00753-2)

HAWKER, C. J.; CHU, F.; POMERY, P. J.; HILL, D. J. T. **Hyperbranched poly(ethylene glycol)s: A new class of ion-conducting materials**. *Macromolecules*, v. 29, n. 11, p. 3831-3838. 1996. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma951909i>

HENZE, V. **China Dominates the Lithium-ion battery supply chain, but Europe is on the rise**. BloombergNEF, Setembro 2020. Disponível em <https://about.bnef.com/blog/china-dominates-the-lithium-ion-battery-supply-chain-but-europe-is-on-the-rise/>. Acessado em 4 mar. 2021.

Honda Motors Co. LTD. Disponível em <https://global.honda/innovation/electrification.html>. Acessado em 27 de fev 2021

HOROWITZ, Y.; SCHMIDT, C.; YOON, D.-H.; RIEGGER, L. M.; KATZENMEIER, L.; BOSCH, G. M.; NOKED, M.; EIN-ELI, Y.; JANEK, J.; ZEIER, W. G.; DIESENDRUCK, C. E.; GOLODNITSKY, D. **Between liquid and all solid: A prospect on electrolyte future in lithium-ion batteries for electric vehicles**. *Energy Technology*, v.8, n. 11. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.202000580>

HOSSEINI, S.; DANILOV, V. A.; PERIASAMY, V.; TADE, M. O. **Improved tank in series model for the planar solid oxide fuel cell**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, n. 2, p. 1056-1069. 2011. DOI: 10.1021/ie101129k

HOU, G.-M.; ZHANG, M.-Q.; HUANG, Y.-F.; RUAN, W.-H. **A TiO₂/PEO composite incorporated with *in situ* synthesized hyper-branched poly(amine-ester) and its application as a polymer electrolyte**. RSC Advances, n. 86. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA15351H>

HU, J.; WANG, W.; ZHU, X.; LIU, S.; WANG, Y.; XU, Y.; ZHOU, S.; HE, X.; XUE, Z. **Composite polymer electrolytes reinforced by hollow silica nanotubes for lithium metal batteries**. Journal of Membrane Science, v. 618. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118697>

HUANG, Y.; ZHANG, Z.; GAO, H.; HUANG, J. X.; LI, C. **Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)(3) enhanced polyethylene oxide polymer electrolyte for all-solid-state lithium batteries**. Solid State Ionics, v. 356. 2020. DOI: [10.1016/j.ssi.2020.115437](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115437)

HWANG, J.-J.; KUON, J.-K.; W-U, W.; CHANG, W.-R.; LIN, C.-H.; WANG, S.-E. **Lifecycle performance assessment of fuel cell/battery electric vehicles**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, p. 3433-3446. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.148>

IMHOLT, L.; DÖRR, T. S.; ZHANG, P.; IBING, L.; CEKIC-LASKOVIC, I.; WINTER, M.; BRUNKLAUS, G. **Grafted polyrotaxanes as highly conductive electrolytes for lithium metal batteries**. Journal of Power Sources, v. 409, p. 148-158. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.077>

International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy. Disponível em: <https://www.iphe.net/>. Acessado 4 mar. 2021.

JIANG, Y.; YAN, X.; MA, Z.; MEI, P.; XIAO, W.; YOU, Q.; ZANG, Y. **Development of the PEO based solid polymer electrolytes for all-solid state lithium ion batteries**. Polymers, v. 10, n. 11. 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10111237>

JIAO, K.; XIANGUO L. **Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 37, p. 221-291. 2011. doi:10.1016/j.pecs.2010.06.002

JINISHA, B.; ANILKUMAR, K. M.; MANOJ, M.; PRADEEP, V. S.; JAYALEKSHMI, S. **Development of a novel type of solid polymer electrolyte for solid state lithium battery applications based on lithium enriched poly (ethylene oxide) (PEO)/poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) blend polymer.** *Electrochimica Acta*, v. 235, p. 210-222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.118>

JINISHA, B.; FEMY, A. F.; ASHIMA, M. S.; JAYALEKSHMI, S. **Polyethylene oxide (PEO)/polyvinyl alcohol (PVA) complexed with lithium perchlorate (LiClO₄) as a prospective material for making solid polymer electrolyte films.** *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 10, p. 21189-21194. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.518>

Joint Statement from the International Olympic Committee and the Tokyo 2020 Organizing Committee. **The International Olympic Committee**, 24, mar. 2020. Disponível em: <https://www.olympic.org/news/joint-statement-from-the-international-olympic-committee-and-the-tokyo-2020-organising-committee>.

JORGENSEN, K. **Technologies for electric, hybrid and hydrogen vehicles: Electricity from renewable energy sources in transport.** *Utilities Policy*, v. 16, p. 72-79. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jup.2007.11.005>

KALATHIL, A.; RAGHAVAN, A.; KANDASUBRAMANIAN, B. **Polymer fuel cell based on polybenzimidazole membrane: A review.** *Polymer-Plastics Technology and Materials*, v. 58, n. 5. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1482919>

KANG, X. **Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries.** *Chemical Reviews*, v. 104, n. 10, p. 4303-4418. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr030203g>

KESAVA, M.; DINAKARA, K. **SnO₂ nanoparticles dispersed carboxylated poly(arylene ether sulfones) nanocomposite for próton Exchange membrane fuel cell (PEMFC) applications.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 1, p. 112-1132. 2021. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.09.178](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.178)

KESAVA, M.; DINAKARAN, K. **SnO₂ nanoparticle assisted enhanced proton exchange membrane fuel cell performance of sulfuric acid-doped porous poly(triphenylpyridine-aliphatic ethers).** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 1, p. 130-142. 2021. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c08739](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08739)

KIM, D. J.; JO, M. J.; NAM, S. Y. **A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 21, p. 36-52. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.030>

KIM, H. J.; TALUKDAR, K.; DIM, Y. H.; PARK, Y.; LEE, H. C.; CHOI, S. J. **Study of semi-interpenetrating networks in Nafion®/Polyacrylamide proton conducting membranes.** Journal of Nanoelectronics and optoelectronics, v. 10, n. 4, p. 569-573. 2015. DOI: [10.1166/jno.2015.1803](https://doi.org/10.1166/jno.2015.1803)

KIM, K.; HEO, P.; KO, T.; LEE, J. C. **Semi-interpenetrating network electrolyte membranes based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) for fuel cells at high temperature and low humidity conditions.** Electrochemistry Communications, v. 48, p. 44-48. 2014. DOI: [10.1016/j.elecom.2014.08.012](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.08.012)

KONG, Q.; LUO, Z.; WANG, Y.; WANG, B. **Fabrication of superstretchable and electrical conductive membrane of spandex / multi-wall carbon nanotube / reduced graphene oxide composite.** Journal of Polymer Research, v. 25, p. 231-239. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1597-0>

KRAYTSBERG, A.; YAIR, E.-E. **Review of advanced material for proton exchange membrane fuel cells.** Energy Fuels, v. 28, n. 12, p.7303-7330. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef501977k>

KREUER, K-D; PADDISON SJ.; SPOHR, E.; SCHUSTER, M. **Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology.** Chem. Rev., v.104, p. 4637–4678. 2004. <https://doi.org/10.1021/cr020715f>

KRISHNAN, N. N.; HENKENSMEIER, D.; JANG, J. H.; KIM, H.-J. **Nanocomposite membranes for polymer electrolyte fuel cells.** Macromolecular Materials and Engineering, v. 299, n. 9, p. 1031-1041. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201300378>

KUMAR, K. S.; PRABHU, M. R. **Enhancing proton conduction of poly(benzimidazole) with sulfonated titania nano composite membrane for PEM fuel cell applications.** Macromolecular Research, v. 29, p. 111-119. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13233-021-9014-7>

KUMAR, L.; GUPTA, K. K.; JAIN, S. **Architecture and configuration of electrified vehicles: a review.** In: IEEE International Symposium on Industrial Electronics, 2013, Taipei Taiwan, p. 1-6. DOI: [10.1109/ISIE.2013.6563825](https://doi.org/10.1109/ISIE.2013.6563825)

KUMAR, P.; CHAUDHARY, D.; VARSHNEY, P.; VARSHNEY, U.; YAHYA, S. M.; RAFAT, Y. **Critical review on battery thermal management and role of nanomaterial in heat transfer enhancement for electrical vehicle application.** Journal of Energy Storage, v. 32, p. 102003. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102003>

LEAVERSUCH, RD., ed. Fuel Cells Jolt Plastic Innovation, 2001. Consultado em . 7/03/2021 em <https://www.ptonline.com/articles/fuel-cells-jolt-plastics-innovation>.

LEE, S.; SEO, K.; GHORPADE, R. V.; NAM, K. H.; HAN, H. **High temperature anhydrous proton exchange membranes based on chemically-functionalized titanium/polybenzimidazole composite for fuel cells.** Materials Letters, v. 263. 2020. DOI: [10.1016/j.matlet.2019.127167](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127167)

LI, D.; ZENG, Z.; LU, D.; NIE, F.; WEN, L.; ZHU, L. **Synthesis and application of conjugated polydianion-based single-ion conducting polymer for high-performance solid lithium-ion batteries.** ChemElectroChem, v. 6, n. 10, p. 2707-2714. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/celec.201900553>

LI, J.; ZHU, L.; XU, J.; JIANG, M.; YAO, S.; SHEN, X.; LI, S.; TU, F. **Boosting the performance of poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes by blending with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for solid-state lithium-ion batteries.** International Journal of Energy Research, v. 44, n. 9, p. 7831-7840. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.5476>

LI, Y.; SUN, Z.; LIU, D.; GAO, Y.; WANG, Y.; BU, H.; LI, M.; ZHANG, Y.; GAO, G.; DING, S. **A composite solid polymer electrolyte incorporating MnO₂ nanosheets with reinforced mechanical properties and electrochemical stability for lithium metal batteries.** Journal of Materials Chemistry A, n. 4. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TA11542K>

LI, Y.-J.; FAN, C.-Y.; ZHANG, J.-P.; WU, X.-L. **A promising PMHS/PEO blend polymer electrolyte for all-solid state lithium ion batteries.** Dalton Transactions, n. 42. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8DT02904K>

LIU, F.; LIU, J. **Agarose based solid electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries working from -20°C to 80°C.** Journal of the Electrochemical Society, v. 167. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab8925>

LIU, L.; LYU, J.; MO, J.; PENG, P.; LI, J.; JIANG, B.; CHU, L.; LI, M. **Flexible, high-voltage, ion-conducting composite membranes with 3D aramid nanofiber frameworks for stable all-solid-state lithium metal batteries**. *Science China Materials*, v. 63, p. 703-718. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40843-019-1240-2>

LIU, R.; HE, P.; WU, Z.; GUO, F.; HUANG, B.; WANG, Q.; HUANG, Z.; WANG, C.; LI, Y. **PEO/hollow mesoporous polymer spheres composites as electrolyte for all solid state lithium ion battery**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 822, p. 105-111. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.05.021>

LOCHNER, T.; KLUGE, R. M.; FICHTNER, J.; EL-SAYED, H. A.; GARLYYEV, B.; BANDARENKA, A. S. **Temperature effects in polymer electrolyte membrane fuel cells**. *ChemElectroChem*, v. 7, n.17, p. 3545-3568. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/celec.202000588>

LOUREIRO, F. A. M.; MARINS, E. S.; ANJOS, G. D. C.; ROCCO, A. M.; PEREIRA, R. P. **Proton conductive membranes based on poly(styrene-co-allyl alcohol) semi-IPN**. *Polímeros- Ciência e Tecnologia*, v. 24, p. 49-56. 2014. DOI: [10.4322/polimeros.2014.070](https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.070)

LOUREIRO, F. A. M.; PEREIRA, R. P.; ROCCO, A.M. **New Proton Conductive Membranes Based on Acid-Doped Interpenetrating Polymer Networks**. *ECS Transactions*, v. 45, p. 11-19. 2013. DOI: [10.1149/04523.0011ecst](https://doi.org/10.1149/04523.0011ecst).

LOUREIRO, F. A. M.; PEREIRA, R. P.; ROCCO, A.M. **Polyethyleneimine-based semi-interpenetrating network membranes for fuel cells**. *ECS Transactions*, v. 58, n. 1, p. 1153-1163. 2013. DOI: [10.1149/05801.1153ecst](https://doi.org/10.1149/05801.1153ecst).

LOUREIRO, F. A. M.; ROCCO, A. M. **SIPN Systems used as membranes for fuel cell**. *ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion and Storage with SOFC-XIV, Glasgow, Scotland, 2015*. *ECS Transactions*, v. 68, n. 3, p. 63-76. 2015. DOI: [10.1149/06803.0063ecst](https://doi.org/10.1149/06803.0063ecst)

LUN, P. Q.; CHEN, Z. L.; ZHANG, Z. B.; TAN, S. Z.; CHEN, D. J. **Enhanced ionic conductivity in halloysite nanotube-poly(vinylidene fluoride) electrolytes for solid-state lithium-ion batteries**. *RSC Advances*, v. 8, n. 60, p. 34232-34240. 2018. DOI: [10.1039/c8ra06856a](https://doi.org/10.1039/c8ra06856a)

LWOYA, B.; ALBERT, J. N. L. **Nanostructured block copolymers for proton exchange membrane fuel cells**. Energy and Environment Focus, v. 4, n. 4. P. 278-290. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1166/eef.2015.1179>

LYU, W.; HE, G.; LIU, T. **PEO-LITFSI-SiO₂-SN System promotes the application of polymer electrolytes in all-solid-state lithium-ion batteries**. Chemistry Open, v. 9, n. 6, p. 713-718. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/open.202000107>

MA, S.; LIN, M.; LIN, T.-E.; LAN, T.; LIAO, X.; MARÉCHAL, F.; VAN HERLE, J.; YANG, Y.; DONG, C.; WANG, L. **Fuel cell-battery hybrid systems for mobility and off-grid applications: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 135, p. 110-119. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110119>

MAHATO, N.; JANG, H.; DHYANI, A.; CHO, S. **Recent progress in conducting polymers for hydrogen storage and fuel cell applications**. Polymers, v. 12, n. 11. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12112480>

MANTELLI, L.; CAMPO, M.; FERRARI, M. L.; MAGISTRI, L. **Fuel flexibility for a turbocharged SOFC system**. Energy Procedia, v. 158, p. 1974-1979. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.454>

MANTHIRAM, A.; YU, X.; WANG, S. **Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes**. Natura Reviews Materials, v. 2, n. 16103. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFIRI, A. **Comparative study of different fuel cell technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 981-989. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020>

MINDEMARK, J.; LACEY, M. J.; BOWDEN, T.; BRANDELL, D. **Beyond PEO – Alternative host material for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes**. Progress in Polymer Science, v. 81, p. 114-143. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004>

MOH, L. C. H.; GOODS, J. B.; KIM, Y.; SWAGER, T. M. **Free volume enhanced proton exchange membranes from sulfonated triptycene poly(ether ketone)**. Journal of Membrane Science, v. 549, p. 236-243. 2018. DOI: [10.1016/j.memsci.2017.11.041](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.041)

MOLAVIAN, M. R.; ABDOLMALEKI, A.; GHARIBI, H.; TADAVANI, K. F.; ZHIANI, M. **Two highly strong semi-IPNs for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) application**. Materials Today Communications, v. 15, p. 94-99. 2018. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2018.03.001

MONG, A. L.; SHI, Q. X.; YE, Y. S.; XIE, X. L.; KIM, D. **Tough and flexible, super ion-conductive electrolyte membranes for lithium-based secondary battery applications**. Advanced Functional Materials. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202008586>

MURRAY, J. **China ‘dominating’ the lithium-ion battery supply chain, says industry report**. NS Energy, Setembro 2020. Disponível em <https://www.nsenergybusiness.com/features/china-lithium-ion-battery/>. Acessado em 04 mar. 2021.

MURRAY, J. **Why Berlin provides a smart location for Tesla’s European Gigafactory**. NS Energy, November 2019. Disponível em; <https://www.nsenergybusiness.com/features/tesla-berlin-gigafactory-europe/>. Acessado em 4 mar. 2021.

MUSA, M. T.; SHAARI, N.; KAMARUDIN, S. K. **Carbon nanotube, graphene oxide and montmorillonite as conductive fillers in polymer electrolyte membrane for fuel cell: an overview**. International Journal of Energy Research, v. 45, n. 2, p. 1309-1346. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.5874>

NEDERSTEDT, H.; JANNASCH, P. **Single-ion conducting polymer electrolytes with alternating ionic mesogen-like moieties interconnected by poly(ethylene oxide) segments**. Polymer, v. 177, p. 231-240. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.06.010>

NGAI, K. S.; RAMESH, S.; RAMESH, K.; JUAN, J. C. **A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications**. Ionics, v. 22, p. 1259-1279. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1756-4>

NOBEL PRIZE ORGANISATION. **The Nobel Prize**: all 2019 Nobel prizes. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/all-2019-nobel-prizes/>>. Acesso em: 29 de jan. de 2021.

OGUNBEMI, E.; IJAODOLA, O.; KHATIB, F. N.; WILLBERFORCE, T.; EL HASSAN, Z.; THOMPSON, J.; RAMADAN, M; OLABI, A. G. **Fuel cell membranes – Pros and cons**. Energy, v. 172, p. 155-172. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.034>

OH, B.; VISSERS, D.; ZHANG, Z.; WEST, R.; TSUKAMOTO, H.; AMINE, K. **New interpenetrating network type poly(siloxane-g-ethylene oxide) polymer electrolyte for lithium battery**. Journal of Power Sources, v. 119-121, p. 442–447. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00187-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00187-3)

OZDEMIR, Y.; OZKAN, N.; DEVRIM, Y. **Fabrication and characterization of cross-linked polybenzimidazole based membranes for high temperature PEM fuel cells**. Electrochimica Acta, v. 245, p. 1-13. 2017. DOI: [10.1016/j.electacta.2017.05.111](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.111)

OZDEMIR, Y.; UREGEN, N.; DEVRIM, Y. **Polybenzimidazole based nanocomposite membranes with enhanced proton conductivity for high temperature PEM fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 4, p. 2648-2657. 2017. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.04.132](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.132)

PATIL, A.; PATIL, V.; CHOI, J.-W.; KIM, J.-S.; YOON, S.-J. **Solid electrolytes for rechargeable thin film lithium batteries: A review**. American Scientific Publishers, v. 17, n. 1, p. 29-71. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12699>

PEDRO REIS. **Tesla desenvolve tecnologia para baterias econômicas e com maior autonomia**. Portal Energia: Energias Renováveis, 2020. Disponível em: <https://www.portal-energia.com/tesla-desenvolve-tecnologia-baterias-economicas-maior-autonomia/>. Acessado em 08 fev. 2021.

PERLES, EC. **Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion® para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, p. 281-288, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000400005>

PETTERSSON, J.; RAMSEY, B.; HARRISON, D. **A review of the latest developments in electrodes for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 157, n. 1, p. 28-34. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.059>

POLU, A. R.; RHEE, H.-W. **Nanocomposite solid polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide)/POSS-PEG (n=13.3) hybrid nanoparticles for lithium ion batteries**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 31, p. 323-329. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.07.005>

POULLIKKAS, A. **Sustainable options for electric vehicle technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 41, p. 1277-1287. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.016>

PRATER, K. **The renaissance of the solid polymer fuel cell**. Journal of Power Sources, v. 29, n. 1-2, p. 239-250. 1990. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)80023-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)80023-7)

PRESS INFORMATION BUREAU GOVERNMENT OF INDIA. **Mobility Solutions Get a Boost**. Março 2019, disponível em: <https://pib.gov.in/PressReleaselframePage.aspx?PRID=1567807>. Acessado em 05 mar. 2021

QI, Z.; BUELTE, S. **Effect of open circuit voltage on performance and degradation of high temperature PBI-H₃PO₄ fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 161, n. 2, p. 1126-1132. 2006. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.020.

RAM, F.; VELAYUTHAM, P.; SAHU, A. K.; LELE, A. K.; SHANMUGANATHAN, K. **Enhancing thermomechanical and chemical stability of polymer electrolyte membranes using polydopamine coated nanocellulose**. ACS Applied Energy Materials, v. 3, n. 2, p. 1988-1999. 2020. DOI: 10.1021/acsaem.9b02417

RAMACHANDRAN, S.; STIMMING, U. **Well to wheel analysis of low carbon alternatives for road traffic**. Energy & Environmental Science, v. 8, n. 11, p. 3313-3324. 2015. DOI: 10.1039/C5EE01512J

RAPIER, R. **Why China is Dominating Lithium-ion battery production**. Forbes, Agosto 2019. Disponível em: <https://www.forbes.com/sites/rapiere/2019/08/04/why-china-is-dominating-lithium-ion-battery-production/?sh=53e295d93786>. Acessado em 4 mar. 2021.

RATNER, M. A.; SHRIVER, D. **Ion transport in solvent-free polymers**. Chemical Reviews, v. 88, n.1, p. 109-124. 1988. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00083a006>

REN, S.; CHANG, H.; HE, L.; DANG, X.; FANG, Y.; ZHANG, L.; LI, H.; HU, Y.; LIN, Y. **Preparation and ionic conductive properties of all-solid polymer electrolytes based on multiarm star block polymers**. Journal of Applied Polymer Science, v. 129, n. 3, p. 1131-1142. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.38798>

ROCCO, A. M.; PEREIRA, R. P. **Solid electrolytes based on poly(ethylene oxide)/poly(4-vinyl phenol-co-2-hydroxyethyl methacrylate) blends and LiClO₄**. Solid State Ionics, v. 279, p. 78-89. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.07.022>

ROCCO, AM; CARIAS, AA; PEREIRA, RP. **Polymer electrolytes based on a ternary miscible blend of poly(ethylene oxide), poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) and poly(vinyl ethyl ether)**. Polymer, v.51, n. 22, p. 5151-5164, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.08.050>

ROCCO, AM; PEREIRA, RP. Solid electrolytes based on poly(ethylene oxide)/poly(4-vinyl phenol-co-2-hydroxyethyl methacrylate) blends and LiClO₄. Solid State Ionics, v. 279, p. 78-89, 2015. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.07.022

ROSENBACH, D.; MÖDL, N.; HAHN, M.; PETRY, J.; DANZER, M.A.; THELAKKAT, M. **Synthesis and comparative studies of solvent-free brush polymer electrolytes for lithium batteries**. ACS Applied Energy Materials, v. 2, n. 5, p. 3373-3388. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00211>

RUIU, T.; DREIZLER, A. M.; MITZEL, J.; GÜLZOW, E. **Evaluation of a 2.5 kWel automotive low temperature PEM fuel cell stack with extended operating temperature range up to 120 °C**. Journal of Power Sources, v. 303, p. 257-266. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.056>

RYU, T.; AHMED, F.; SUTRADHAR, S. C.; LOPA, N. S.; YANG, H.; YOON, S.; LEE, S.; CHOI, I.; KIM, W. **Synthesis and characterization of block copolymer and comparative study with random copolymer via superacid-catalyzed reaction**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 26, p. 11862-11871. 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.079

SAKAKIBARA, T.; KITAMURA, M.; HONMA, T.; KOHNO, H.; UNO, T.; KUBO, M.; IMANISHI, N.; TAKEDA, Y.; ITOH, T. **Cross-linked polymer electrolyte and its application to lithium polymer battery**. Electrochimica Acta, v. 296, p. 1018-1026. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.155>

SHAO, Y.; LIU, J.; WANG, Y.; LIN, Y. **Novel catalyst support materials for pem fuel cells: current status and future prospects**. Journal of Materials Chemistry, v. 19, p. 46-59. 2009. DOI: 10.1039/B808370C.

SHEN, X.; LI, R.; MA, H.; PENG, L.; HUANG, B.; ZHANG, P.; ZHAO, J. **Enhancing Li⁺ transport kinetics of PEO-based polymer electrolyte with mesoporous silica-derived fillers for lithium-ion batteries**. Solid State Ionics, v. 354. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115412>

SURIYAKUMAR, S.; BHARDWAJ, P.; GRACE, A. N.; STEPHAN, A. M. **Role of polymers in enhancing the performance of electrochemical supercapacitors: A review**. European Chemical Societies. 2021. DOI: <https://doi-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/10.1002/batt.202000272>

TAN, P.; JIANG, H. R.; ZHU, X. B.; AN, L.; JUNG, C. Y.; WU, M. C.; SHI, L.; SHYY, W.; ZHAO, T. S. **Advances and challenges in lithium-air batteries**. Applied Energy, v. 204, p. 780-806. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.054>

TAO, C.; GAO, M.-H.; YIN, B.-H.; LI, B.; HUANG, Y.-P.; XU, G.; BAO, J.-J. **A promising TPU/PEO blend polymer electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries**. Electrochimica Acta, v. 257, p. 31-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.037>

TEIXEIRA, A. C. R.; SILVA, D. L.; NETO, L. V. B. M.; DINIZ, A. S. A. C.; SODRÉ, J. R. **A review on electric vehicles and their interaction with smart grids: the case of Brazil**. Clean Technologies and Environmental Policy, v. 17, p. 841-857. 2015. DOI: 10.1007/s10098-014-0865-x

The Global Graphene Group. Disponível em: <https://www.theglobalgraphenegroup.com/products/>. Acessado em: 13, fev. 2021.

TU, FF.; XIE, J.; GUO, F.; ZHAO, X. B.; WANG, Y. P.; CHEN, D.; XIANG, J. Y.; CHEN, J. **Preparation and Electrochemical performance of Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂/Polymer-based solid composite electrolyte**. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, v. 36, n. 8, p. 1515-1523. 2020. DOI: 10.11862/CJIC.2020.169

UBLEKOV, F.; RADEV, I.; SINIGERSKY, V.; NATOVA, M.; PENCHEV, H. **Composite anion conductive membranes based on parapolybenzimidazole and montmorillonite**. *Materials Letters*, v. 219, p. 131-133. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.082>

URENA, N.; PEREZ-PRIOR, MT.; DEL RIO, C.; VAREZ, A.; SANCHEZ, J. Y.; IOJOIU, C.; LEVENFELD, B. **Multiblock copolymers of sulfonates PSU/PPSU poly(ether sulfone)s as solid electrolytes for proton exchange membrane fuel cells**. *Electrochimica Acta*, v. 302, p.428-440. 2019. DOI: [10.1016/j.electacta.2019.01.112](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.112)

VALDÉS-LOPEZ, V. F.; MASON, T.; SHERING, P. R.; BRETT, D. J. L. **Carbon monoxide poisoning and mitigation strategies for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 79. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100842>

VAN DER VEN, A.; DENG, Z.; BANERJEE, S.; ONG, S. P. **Rechargeable Alkali-Ion Battery Materials: Theory and Computation**. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 14, p. 6977-7019. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00601>

VASCONCELOS, A. S.; MARTINEZ, L. M.; CORREIA, G. H. A.; GUIMARÃES, D. C.; FARIAS, T. L. **Environmental and financial impacts of adopting alternative vehicle technologies and relocation strategies in station-based one-way carsharing: An application in the city of Lisbon, Portugal**. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, v. 57, p. 350-362. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.08.019>

VIGNAROOBAN, K.; DISSANAYAKE, M. A. K. L.; ALBINSSON, I.; MELLANDER, B.-E. **Effect of TiO₂ nano-filler and EC plasticizer on electrical and thermal properties of poly(ethylene oxide) (PEO) based solid polymer electrolytes**. *Solid State Ionics*, v. 266, p. 25-28. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.08.002>

VINOTHKANNAN, M.; KIM, A. R.; KUMAR, G. G.; YOO, D. J. **Sulfonated graphene oxide/Nafion® composite membranes for thih temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells**. *RSC Advances*, v. 8, n. 14, p. 7494-7508. 2018. DOI: [10.1039/c7ra12768e](https://doi.org/10.1039/c7ra12768e)

WANG, F. H.; WANG, D.; ZHU, H. **Montmorillonite-polybenzimidazole inorganic-organic composite membrane with electric field-aligne proton transport channel for high temperature proton exchange membranes**. Polymer-Plastics Technology and Engineering, v. 57, n. 17, p. 1752-1759. 2018. DOI: 10.1080/03602559.2017.1422267

WANG, Y. Q.; ZANG, Y. W.; HOU, H. J. **Multifunctional macromolecular design as a self-standing electrolyte for high-temperature single -ion lithium batteries**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 47, p. 237-248. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-016-1029-y>

WANG, Y.; LEUNG, D. Y. C.; XUAN, J.; WANG, H. **A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuecl cell, solid oxide fuel cell and microfluidic fuel cell**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 75, p. 775-795. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.054>.

WANG, Z.H.; CHEN, S.J.; HUANG, Z.; WEI, Z.Y.; SHEN, L.; GU, H.; XU, X.X.; YAO, X.Y. **High conductivity polymer electrolyte with comb-like structure via a solvent-free UV-cured method for large-area ambient all-solid-sate lithium batteries**. Journal of Materiomics, v. 5, n. 2, p. 195-203. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.04.002>

WOO, J.; CHOI, H.; AHN, J. **Well-to-wheel analysis of greenhouse gas emission for electric vehicles based on electricity generation mix: A global perspective**. Transportation Research part D: Transport and Environment, v. 51, p. 340-350. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.01.005>

World energy outlook 2016. International Energy Agency, France. 2016.

WRIGHT, P. V. **Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide)**. British Polymer Journal, v. 7, n. 5, p. 319-327. 1975. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.4980070505>

XUE, Z.; DAN, H.; XIE, X. **Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries**. Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 38, p. 19218-19253. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA03471J>

YAP, Y. L.; YOU, A. H.; TEO, L. L. **Preparation and characterization studies of PMMA-PEO-blend solid polymer electrolytes with SiO₂ filler and plasticizer for lithium ion battery**. *Ionics*, v. 25, p. 3087-3098. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02842-8>

YAZDANIE, M.; NOEMBRINI, F.; HEINEN, S.; ESPINEL, A.; KONSTANTINOS, B. **Well-to-wheel costs, primary energy demand, and greenhouse gas emissions for the production and operation of conventional and alternative vehicles**. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, v. 48, p. 63-84. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trd.2016.08.002>

YE, W.; ZAHEER, M.; LI, L.; WANG, J.; XU, H.; WANG, C.; DENG, Y. **Hypercranched PCL/PS copolymer-based solid polymer electrolytes enable long cycle life of lithium metal batteries**. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 167, n. 11. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aba3fd>

YOO, T.; AZIZ, M. A.; OH, K.; SHANMUGAM, S. **Modified sulfonated poly(arylene ether) multiblock copolymers containing highly sulfonated blocks for polymer electrolyte membrane fuel cells**. *Journal of Membrane Science*, v. 542, p. 102-109. 2017. DOI: [10.1016/j.memsci.2017.08.008](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.008)

YU, J. M.; WANG, C.; LI, S. H.; LIU, N.; ZHU, J.; LU, Z. D. **Li⁺-Containing, continuous silica nanofibers for high Li⁺ conductivity in composite polymer electrolyte**. *SMALL*, v. 14, ed. 44. 2019. DOI: [10.1002/smll.201902729](https://doi.org/10.1002/smll.201902729)

YU, X.; MANTHIRAM, A. **A review of composite polymer-ceramic electrolytes for lithium batteries**. *Energy Storage Materials*, v. 34, p. 282-300. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.006>

YU, X.; SANDHU, N. S.; YANG, Z.; ZHENG, M. **Suitability of energy sources for automotive application – A review**. *Applied Energy*, v. 271, p. 115-169. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115169>

ZALESKI, A. Battery start-ups are raising millions in the battle to crush Tesla. **CNBC**, 2019. Disponível em: <https://www.cnbc.com/2019/03/15/battery-start-ups-areraising-millions-in-the-battle-to-crush-tesla.html?&qsearchterm¼LG>.

ZANG, H.; LIU, C.; ZHENG, L.; XU, F.; FENG, W.; LI, H.; HUANG, X.; ARMAND, M.; NIE, J.; ZHOU, Z. **Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte**. *Electrochimica Acta*, v. 133, p. 529-538. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.099>

ZHANG, H.; LIAN, F.; BAIN, L.; MENG, N.; XU, C. **Developing lithiated polyvinyl formal based single-ion conductor membrane with a significantly improved ionic conductivity as solid-state electrolyte for batteries**. *Journal of Membrane Science*, v. 552, p. 349-356. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.032>

ZHANG, Q.; LIU, K.; DING, F.; LIU, X. **Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries**. *Nano Research*, v. 10, p. 4139-4174. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1763-4>

ZHANG, X.; DAIGLE, J.-C.; ZAGHIB, K. **Comprehensive review of polymer architecture for all-solid state lithium rechargeable batteries**. *Materials*, v. 13, n. 11. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13112488>

ZHANG, Y.; LI, J.; MA, L.; CAI, W.; CHENG, H. **Recent developments on alternative proton exchange membranes: Strategies for systematic performance improvement**. *Energy Technology*, v. 3, n. 7, p. 675-691. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201500028>

ZHANG, Y.; WANG, X.; FENG, W.; ZHEN, Y.; ZHAO, P.; ZIMING, C.; LI, L. **Effects of the shapes of BaTiO₃ nanofillers on PEO-based electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries**. *Ionics*, v. 25, p. 1471-1480. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2706-0>

ZHENHE, L.; AMIR, K.; JINCHUN, S. **A comprehensive review of the key technologies for pure electric vehicles**. *Energy*, v. 182, p. 824-839. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.077>

ZHOU, B. X.; PU, H. T.; PAN, H. Y.; WAN, D. C. **Proton exchange membranes based on semi-interpenetrating polymer networks of Nafion® and poly(vinylidene fluoride) via radiation crosslinking**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 11, p. 6809-6816. 2011. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.02.115](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.115)

ZHU, L.; LI, J.; JIA, Y.; ZHU, P.; JING, M.; YAO, S.; SHEN, X.; LI, S.; TU, F. **Toward high performance solid-state lithium-ion battery with a promising PEO/PPC blend solid polymer electrolyte**. International Journal of Energy Research, v. 44, n. 13, p. 10168-10178. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.5632>

ZHU,X.; HUANG, J.; JIN, C.; ZHANG, S.; LI, S.; JIANG, B.; SUN, F. **Highly proton conductive sPPEK/SSI-GO composite membranes for proton exchange membranes fuel cells**. ECS Transactions, v. 77, n. 1, p. 37-45. 2017. DOI: 10.1149/07701.0037ecst

WAYLAND, M. **BAIDEN PLANS TO REPLACE GOVERNMENT FLEET WITH ELECTRIC VEHICLES**. CNBC, 25 jan. 2021. Disponível em: <https://www.cnbc.com/2021/01/25/biden-plans-to-replace-government-fleet-with-electric-vehicles.html>. Acessado em 22 mar 2021.

ZAIDI, J.; MATSUURA, T. **Polymer Membranes for Fuel Cells**. Springer US, ed. 1. 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-73532-0